

Best Available Copy

특2001-0050561

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
G03G 9/08(11) 공개번호
특2001-0050561
(43) 공개일자
2001년06월15일

(21) 출원번호	10-2000-0055463
(22) 출원일자	2000년09월21일
(30) 우선권주장	99-330977 : 1999년11월22일 일본(JP)
(71) 출원인	다이니흔 임기 가가루 고교 가부시키가이시 오쿠무라 고조
(72) 발명자	일본국 도쿄도 이타바시구 시카시타 3조메 35번 58고 김바이시 히데키
	일본국 사이타마현 미케오시 혼초 3조메 5-11 나카무라마사노부
	일본국 사이타마현 미케오시 혼초 17-30 루네와리비 709고 고가와라도시로
	일본국 사이타마현 미케오시 미나미우라와 4-1604고 아마야센지
(74) 대리인	일본국 사이타마현 미케오시 미나미우라와 4-1604고 김원호(승만호)

설명구성(54) 정전하 회상 현상용 토너 및 이것을 사용한 회상 형성 방법요약

본 발명은 촉매를 정착 속도, 특히 20%/분, 또한 30%/분을 넘는 고속으로 현상 및 정착이 행해지는 용도로, 넓은 온도 영역의 오프셋 저항 성능과 정착 성능을 양립시키며, 또한 정착 회상의 나마모정, 내부리 정밀 우수한 정전하 회상 현상을 토너를 제공하는 것이다. 상기 토너는 폴리에스테르 수지, 쥐색제 및 0.1% 철제를 학유하여 이루어지고, 일정 하중 압출형 세관식 레오미터에 의한 유출 캐시 온도(11b)가 70~105°C, 유출 종료 온도(Tend)가 120~144°C이다.

1. 표지2. 본문3. 배경기술토너 정전하 회상 현상용 토너 회상 형성 방법4. 원본5. 개요 및 설명

도 1은 일정 하중 압출형 세관식 레오미터의 실린더부의 구조를 도시한 모식도,
도 2는 증강법에 의한 유동 곡선의 일례.

6. 발명의 실체7. 발명의 특징8. 발명이 속하는 기술 분야 및 그 분야의 기술 기준

본 발명은 전자 사진법, 정전(靜電) 기록법 또는 정전 인쇄법에 사용하는 정전하 회상 현상용 토너에 관한 것이다.

전자 사진법으로는 미국 특허 제2,297,691호, 일본국 특공소(特公昭) 42-23910호, 공보 및 일본국 특공소 43-24748호, 공보 등에 각종 복제기 기재되어 있지만, 통상은 광 도전성 강화체 등의 정전 장상(潛像) 단지체 상에 대전 노광에 의해 정전 장상을 형성하고, 이어서 미 정전 감상률, 비인더 수지 중에 쥐색제를 함유하는 토너 조성을에 의해서 현상하여, 얻어진 토너 상(像)을 전서지(轉寫紙) 등의 지지체에 전사, 정

즉하여 가시 화상을 형성하는 방법이 일반적이다.

이러한 정전 화상 현상법을 이용하는 장치로 복사기 또는 프린터를 들 수 있으며, 그 처리 속도는 메이커 및 종별에 따라 상이하지만, 예를 들어 A4지의 처리 매수로 환산하면 오피스용 프린터로 30매 / 분 정도, 오피스용 복사기로 60~100매 / 분 정도의 처리 속도를 가지는 장치가 많다. 특히, 근래의 현상 장치의 고속화에 따라 처리 속도가 A4지 세로 방향 환산으로 100매 / 분, A4지 가로 방향 환산으로 140매 / 분, 정착 속도는 30m / 분에 상당하는 고속기로 진행되고 있다.

또, 전력 절약화에 등장하여 토너의 정착에 드는 열량은 계속 감소되는 추세에 있어 정착시에 하트 블로우터 주어지는 열량이 적어지고, 히트 블에 의한 가열 시간이 단축되기 때문에 양호한 사포 웨스트, 저온 정착성이 불가능하게 되고 있다.

또한, 고속기에서도 문제 발생시에는 현상 회裳이 잠시간 히트 블과 접촉하여 지나친 열량에 노출될 가능성이 높아 충분한 향 오프셋 저항성이 필요하게 된다.

따라서, 여기에서 사용되는 정전화 회裳 현상용 토너에는 현상 및 전자 성능과 관계되는 미술 대전 및 전기 저항 등의 전기적 성질과, 청학 성능 및 오프셋 저항 성능 등과 관계되는 열적 성질, 유동성 및 경도 등의 본체(母體)로서의 역학적 성질 면에서 그 사용 조건에 대응한 적절한 수준이 요구되고 있다.

증례, 분체 토너용 수지 재료로 폴리에스테르, 폴리스티렌, 스티렌(메타)아크릴산, 에스테르, 공중합체, 솔리벤부타디엔, 공중합체, 에폭시 수지 등이 연구되어 사용되고, 수지의 상세한 설계에 관해서는 그 사용 조건에 따라 여러 제안이 이루어져 있다.

특히, 히트 블에 의해 정착을 행하는 토너용 수지에 대해서는 정착 성능과 오프셋 저항 성능의 학성을 복적으로 한 수많은 설계 예가 알려져 있으며, 가열 용융시의 점탄성(粘韌性) 기능을 개선하기 위해 포는 운도 변화에 대한 응용 정도 변화를 억제하기 위해, 분자량 분포의 확대, 가교 구조의 분여, 고무 탄성 재료 적용 등 여러 기술이 검토되어 왔다.

최근에는 히트 블 정착시의 메모지 철강화 또는 고속화에 따른 저온 정착 성능에 대한 요구의 높아져 폴리에스테르 수지가 주목받고 있다.

지금까지의 연구에서 폴리에스테르 수지에 히트 블 정착용 수지로서 사용할 수 있을이 널리 알려져 있다. 예를 들면 일본국 특공소 52-25420호, 일본국 특공소 53-17496호, 일본국 특공소 55-49305호, 일본국 특개소(特開昭) 55-38524호, 일본국 특개소 57-37953호, 일본국 특개소 58-11952호 등의 각 공보가 있다.

그러나, 증례 제안되어 있는 이를 볼때로는 한 오프셋 저항성을 개선하려 한 경우, 수지의 연화점이나 분자량을 높일 수밖에 없게 되어 클록 오프셋 저항성 및 저온 정착성이 악화된다. 또, 반대로 블록 오프셋 저항성 및 저온 정착성을 개선하려 하는 경우, 수지 연화점 또는 유리 전이점을 낮추게 되며 한 오프셋 저항성 및 블록 저항성이 악화된다.

토너에는 삼기의 상반되는 성질을 균형이 맞게 잘 양립시킬 것이 요구되지만, 오프셋 저항성, 정착 강도, 대전성 등의 성능을 그 토너를 사용하는 정전 화상 현상 장치 및 사용 환경에 따라 크게 다르기 때문에, 목적에 따른 성능 설계가 필요하다.

이러한 수지의 일적 특성, 점도, 유통 등의 성능을 간편히 측정하는 수단으로서 일정 하증(定荷重) 압출형 세판적 리오미터가 있다.

일정 하증 압출형 세판적 리오미터는 용융률이 세판을 통과할 때의 점성 저항을 측정하는 것으로, 구체적으로는 시마즈 세이사쿠 제조의 플로우메터(TCFI-500)를 들 수 있다.

본 측정 주치의 설립부분의 구조를 도 1에 도시한다.

도면에서 부호 1은 피스톤, 부호 2는 실린더, 부호 3은 히터, 부호 4는 다이, 부호 5는 다이 프레서, 부호 6은 세로를 각각 나타낸다.

이 장치를 사용한 증온법(昇溫法)에 의한 측정은 시험 시각의 결과에 따라 일정한 비율로 증온하면서 시험하는 것으로, 세로 6이 고체역(固體域)으로부터 전이역(遷移域)으로부터 고무상 탄성역을 거쳐 유동역에 도달하기까지의 과정을 연속적으로 측정할 수 있다. 이 장치에 의해 유통역에서의 각 온도의 전단(剪斷) 측도, 점도를 간편히 측정할 수 있다.

증온법에 의한 유통 측정을 도 2에 도시한다.

BC 영역(면화 곡선)은 세로 6이 압축 가중을 받아 변형되어 대부 공간이 점차로 감소되어 가는 단계를 나타낸다.

B점은 대부 공간이 소실되어 불균일한 흘림 분포를 가진 채 외관이 균일한 1개의 투명체 또는 상(相)이 되는 운도이며, 고체역으로부터 전이역으로의 변곡점(變曲點)을 나타낸다. 0이 운도를 면화 운도(is)로 정의한다.

BC 영역(정지 곡선)은 유한한 시간 내에서는 피스톤(1)의 위치에 명료한 변화가 없으며, 또한 다이(4)로부터 세로(6)가 유출되기 시작하기까지의 영역을 나타내고 세로(6)의 고무상 탄성역을 포함한다. 결정 고분자의 경우는 이 영역이 짧고, 면화 운도는 다음 항의 유통 개시 운도에 가까운 값을 나타낸다.

C점은 점도의 저하에 의해, 다이(4)로부터 세로(6)가 유출되기 시작하는 운도를 나타내고, 이 운도를 유통 개시 운도(T_b)로 정의한다.

CD 영역(유출 곡선)은 다이(4)로부터 세로(6)가 유출되는 영역을 나타내고 불기역적(不記逆跡)인 점성 유동이 주로 이루어진다.

1/2법에 의한 유통 온도(T_{1/2})는 유통 곡선의 T_b와 유통 증료 온도 Tend 사이의 피스톤 스트로크의 1

/ 점의 온도를 나타낸 것이다.

여기에서 규정되는 연화 온도(T_s), 유출 개시 온도(T_{fb}), 1/2법에 의한 용융 온도($T_1/2$), 유출 증료 온도(T_{end})는 모두 정착시의 오프셋 저항성 저온 정착성에 영향을 주지만, 어느 쪽인가 하면, 연화 온도(T_s), 유출 개시 온도(T_{fb})는 저온 정착성, 클드 오프셋 저항성에 대해 크게 기여하고, 1/2법에 의한 용융 온도($T_1/2$), 유출 증료 온도(T_{end})는 학 오프셋 저항성 분쇄성에 대해 크게 기여한다.

미리한 축정법에 의해 얻어진 점도 특성에 기초하여 이루어진 발명으로는 예를 들어 일본국 특개평 11-190913호가 있다. 이 정보에 기재된 토너는 학 오프셋 저항성을 뛰어나지만, 상기한 비와 같은 고속기에 서는 충분한 정착 성능을 얻기 어려워, 정착 속도가 20m/분 또는 30m/분을 넘는 고속기에 충분히 대응할 수 있으며, 높은 온도 영역에서의 오프셋 저항 성능, 저온 정착 성능을 양립시키는 폴리에스테르 토너는 얻어지지 않았다.

상기 공개 정보의 실시예에서는 고속 복사기(리코사 제조 FT8200)를 사용하여 토너의 화상 평가를 실시하고 있지만, 상기 복사기의 처리 속도는 A4 환상으로 800매/분이며, 정착 속도로는 약 16m/분이다.

또, 한편으로 정착시의 하트 블로부터의 박리성을 부여하여 오프셋의 발생을 방지하기 위하여 토너 중에 미형제(세라믹)를 학습시키는 기술도 병행되어 연구되어 왔다. 지금까지는 폴리프로필렌 액스, 폴리에틸렌 액스 등의 합성 액스가 주로 검토되어 왔지만, 일본국 특개평 1-238672호, 일본국 특개평 3-5764호, 일본국 특개평 5-119509호 등에는 몬탄 액스(montan wax), 카트나우비 액스(carnauba wax), 라미스 액스 등의 천연 액스를 사용한 예가 제시되어 있다.

대전 제어제에 대해서도 지금까지 여러 가지가 검토되어 있고, 각각의 현상방식, 강광체의 극성에 따라 정(+) 대전송의 대전 제어제, 부(-) 대전송의 대전 제어제가 선택되어 왔다. 예를 들면 고속 고내구성의 세라믹 강광체를 사용하는 기구에 사용되는 정(+) 대전송 토너에 사용되는 대전 제어제로는 나그로신계 열류 4를 양모늄염 화합물을 등이 알려져 있다. 이를 정(+) 대전송 대전 제어제를 단독으로 또는 조합하여 사용한 예로는 일본국 특개평 1-259371호, 일본국 특개평 3-7948호, 일본국 특개평 5-119509호, 일본국 특개평 10-246991호 등이 있다.

그러나, 이를 각 공보에도 전술한 현상 방식에서 요구되는 모든 특성, 즉 고속 인쇄시의 현상 및 전사 성능과 관계되는 미활 대전 및 전기 저항 등의 전기적 성질과, 정착 성능 및 오프셋 저항 성능 등과 관계되는 열적 성질, 유동성 및 경도 등의 분체로서의 역학적 성질을 만족시키는 발명은 개시되어 있지 않다.

또, 근래에는 프린터, 복사기 등으로부터 발생하는 유해 물질이나 토너 속에 포함되는 중금속류를 극도로 저감시키는 것이 환경 대책상 필요하게 되었다. 프린터, 복사기 등으로부터 발생하는 유해 물질은 토너 속에 포함되어 있는 불순물이 결정점에 휘발되어 흰색으로 유출되는 것이며, 지금까지의 토너는 그와 같은 유해 물질의 함유량 또는 발생에 대해서 충분히 배려하여 설계되어 있다고는 할 수 있다. 또한 토너 속에 포함되는 중금속류는 유해 물질은 그 종류에 따라 인쇄시의 비화상부의 오염이나 토너의 비산을 일으키기 쉬워 토너의 인쇄 특성이라는 면에서도 배려되어야 한다. 특히 고속 인쇄 용도의 기구에서는 단위 시간당 더 정착되는 토너의 양이 많기 때문에, 통상의 프린터, 복사기 등도 마찬가지로 오염 대책 및 인쇄 품질에 대한 배려를 강구해 를 필요가 있지만, 이러한 점에 대해서 충분한 대책이 이루어진 토너에 관한 발명은 이루어져 있지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 효과

본 발명은 높은 정착 속도, 특히 20m/분, 또한 30m/분을 넘는 고속으로 현상 및 정착이 행해지는 용도로 높은 온도 영역에서의 오프셋 저항 성능과 정착 성능을 양립시키며, 또한 정착 화상의 내마모성이 우수한 정착 화상 현상을 토너를 제공하는 것을 목적으로 한다.

또 본 발명의 다른 목적은 2층분 현상제용 토너로서 사용했을 때의 고속 인쇄, 특히 20m/분, 또한 30m/분을 넘는 고속 인쇄시에도 미활 대전 성능 및 전기 저항 등이 변동되지 않고 안정된 현상 및 전사 성능을 나타내는 고내구성의 수명이 긴 정착 화상 현상을 토너를 제공함에 있다.

또 본 발명의 다른 목적은 2층분 현상제용 토너로서 사용했을 때의 고속 인쇄, 특히 20m/분, 또한 30m/분을 넘는 고속 인쇄시에도 양호한 유동성을 나타내고 토너 보급통에는 캐리어와 신속하게 혼합되어 속하게 소성의 머진릴에 도달하도록써, 바탕지 오염이 없는 고품위, 고화질의 인쇄 화상이 얻어지는 정착 화상 현상을 토너를 제공함에 있다.

또 본 발명의 다른 목적은 토너 속의 중금속 함유량 및 디아민 봉향족 탄화수소 함유량을 극도로 억제하고, 또한 고속 인쇄, 특히 20m/분, 또한 30m/분을 넘는 고속 인쇄시에도 유해 휘발 성분의 발산을 극도로 억제하여 바탕지 오염이나 토너 비산이 있는 고품위, 고화질의 인쇄 화상이 얻어지는 정착 화상 현상을 토너를 제공함에 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 연구를 거듭한 결과, 본 발명에 도달하였다.

즉, 본 발명은 폴리에스테르 수지, 쪽색제 및 미형제를 합성하여 이루어지는 토너로서, 상기 토너의 일정 하중 압출형 세라믹 레오마터에 의한 유출 개시 온도(T_{fb})가 70°C ~ 105°C, 유출 증료 온도(T_{end})가 120°C ~ 144°C인 것을 특징으로 하는 정착 화상 현상을 토너를 제공하는 것이다.

본 발명의 정착 화상 현상을 토너는 높은 정착 속도, 특히 고속으로 현상 및 정착이 행해지는 용도로, 보다 광범위한 온도 영역에서 양호한 정착 특성, 오프셋 저항성이 얻어지며, 또한 정착 화상의 내마모성, 내박리성이 우수하다. 또 충분한 역학적 강도를 가지기 때문에 현상 장치 내에서의 캐리어와의 마찰에 견디며 스페트 캐리어 및 토너 비산을 발생시키지 않고 바탕지 오염이 없는 고품위, 고화질의 인쇄 화상을 얻어지게 얻을 수 있다.

연화 온도(T_s) 및 유출 개시 온도(T_{fb})는 너무 고온이면 저온 정착성이 악화되어 풀드 오프셋이 발생하기 쉬워진다. 또, 너무 저온이면 보존 안정성이 저하되어 핫 오프셋이 발생하기 쉬워진다.

따라서, 본 발명의 정전하 환승 현상을 토너의 변화 온도(T_s)는 $60\sim80^\circ\text{C}$ 인 것이 바람직하고, $60\sim75^\circ\text{C}$ 인 것이 더 바람직하며, 유출 개시 온도(T_{fb})는 $70\sim105^\circ\text{C}$ 인 것이 바람직하고, $85\sim100^\circ\text{C}$ 인 것이 더욱 바람직하다.

또, 1/2법에 의한 용융 온도($T_{1/2}$) 및 유출 증류 온도(Tend) 모두 너무 고온이면 분쇄성이 악화되어 생산성이 저하되기 때문에, 1/2법에 의한 용융 온도($T_{1/2}$)는 $110\sim140^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하고, $120\sim140^{\circ}\text{C}$ 의 것 이 더욱 바람직하며, 유출 증류 온도(Tend)는 $120\sim144^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하고, $125\sim144^{\circ}\text{C}$ 가 더욱 바람직하다.

본 발명에서 규정하는 일정 하중 압축형 세광식 레오미터에 의한 T_s , T_{fb} , $T_{1/2}$, T_{end} 는 하기의 조건에서 측정함으로써 얻어지는 값이다.

〈일정·하중·압출형 세관식 레오미터의 측정 주간〉

피스톤 단면적 1cm²

실린더 압력 0.98MPa

*타이 월이 1mm, 타이 흘 지 1mm

측정 개시 온도 50°C

승온 속도 6°C/min

시료 중량 1.5g

또, 당연하지만 본 발명에서 규정하는 상기 Ts, Tf_b, T1/2, Tend의 같은 측정 조건에 따라 변동된다. 본 발명자들의 검토에 의하면, 예를 들어 상기에 기재한 일본국 특개공彤 11-190913호에서 설정하고 있는 바와 같이, 상기 측정 조건 중에서 습은 속도 ν 를 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하면, $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서의 측정치에 대하여 Ts, Tf_b, T1/2, Tend의 각 값을 $5\sim8^{\circ}\text{C}$ 상승하는 것을 알 수 있었다.

물 발명의 철학자, 학살 혐상을 토너의 바인더 수지로는 토너 배합물로 살기 좋은 특성을 나타내는 것이며 특별히 분자 구조나 소성이 한정되지 않으며 예를 들면 하기에 예로 드는 디카르본산과 디올을 통성의 방법으로 할수 축합하여 얻어지는 수지를 사용할 수 있다.

(1) 디카르본산류

디카르본산으로는 예를 들면 무수 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 오르소프탈산, DFA핀산, 말레이산, 무수 말레이산, 푸마린산, 미타로산, 시트리콘산, 헥사히드로 무수 프탈산, 테트라하이드로 무수 프탈산, 시클로헥사디카르본산, 호박산, 말록산, 글루타산, 대제라인산, 세비진산 등의 디카르본산 또는 그 유도체 또는 그 에스테르화물을 들 수 있다.

(2) 디올류

또, 디플로는 에틸렌글리를, 디에틸렌글리를, 트리에틸렌글리를, 프로필렌글리를, 디프로필렌글리를, 트리프로필렌글리를, 부티디올, 페타니올, 헥사디올, 시클로헥산디메탄올, 비스페놀 A, 폴리옥시에틸렌-(2.0)-2-2-비스(4-히드록시페닐)프로판 및 그 유도체, 폴리옥시페프로필렌-(2.0)-2-2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(6)-2-2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시포르로필렌-(2.2)-2-2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(2.4)-2-2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 폴리옥시프로필렌-(3.3)-2-2-비스(4-히드록시페닐)프로판 및 그 유도체, 폴리에틸렌글리를, 폴리포로필렌글리를, 에틸렌옥사이드-프로필레온사이드-랜덤증합체, 디올, 에틸렌옥사이드-프로필레온사이드-블록증합체, 디올, 에틸렌옥사이드-테트라하이드록시판-공중합체 디올, 폴리카포로릭تون다이을을 수 있다.

3) 3가 이상의 다가 단량체

또, 상기의 디카르본산 및 디올과 함께 예를 들면 트리메리트산, 무수 트리메리트산, 피로메리트산, 무수 피로메리트산 등의 3분자 미상의 다이 카르본산 또는 그 유도체 또는 그 메스터리화물들, 를 수 있고, 또는 소수비율 1, 2, 3, 6-헥실메트릴을 1, 4-소수비터, 펜데미리스리틸, 1, 2, 4-부티드리틸, 1, 2, 5-페타드리틸, 글리세린, 2-메틸프로판트리틸, 2-메틸-1, 2, 4-부티드리틸, 트리메티톨메탄, 트리메티톨포로판, 1, 3, 5-트리메티톨벤제, 등의 3분자 미상의 다이 알콜들을 를 수 있고, 또는 크레올노브릭역에 예폭시수지, 페놀노브릭역 예폭시 수지, 예폭시기를 가시는 비닐 화합물을 중합체, 또는 공중합체 예폭시화합물을 를 수 있고, 또한 비스페놀 A형 예폭시 수지, 비스페놀 S형 예폭시 수지, 비스페놀 S형 예폭시 수지, 글리세린 트리글리시딜에테르, 트리메티톨프로판트리글리시딜에테르, 트리메티톨에탄트리글리시딜에테르, 펜데미리스리톨데트리글리시딜에테르 등의 2~4가 예폭시 화합물을 를 필요에 따라서 사용할 수 있다.

본 블로그에서의 톤리에스테르 수지는 폭매의 존재하면서 상기 원로 성분을 사용하여 틀 층 총합 박을 또는 에스테르 고친 반응을 행함으로써 얻을 수 있다. 이 때의 반응 온도 및 반응 시간은 특별히 한정되지 않지만, 통상 150~300°C에서 2~24시간이다.

상기 반응을 행할 때의 층매로는 예를 들면 산화 마연, 산화 제1 주석, 티트리부틸 티타네이트, 모노부틸 주석옥사이드, 디부틸주석옥사이드, 디부틸주석디리우레이트, 파라톨루엔솔 폰산 등을 적당하게 사용할 수 있다.

본 발명에서의 토너용 비인더 소재로는, 지금까지 예시해온 화합물 및 제조 방법을 이용하여 본 발명에서 규정하는 토너의 용융 특성을 만족시키는 것이며 특별히 분자 구조 등이 확정되지 않지만, 그 중에서도

도 특히 바람직한 실시예로는 다음의 방법이 있다.

즉, 본 발명의 절전화 화상·현상을 토너의 바인더 수지로 가장 바람직한 실시예는, 직색상 또는 가교 구조를 가지는 제1 폴리에스테르 수지(A)와/또는 수지(B)라고 할)와 가교 구조를 가지는 제2 폴리에스테르 수지(B; 미하 수지(B)라고 할)의 혼합 시스템을 사용함으로써, 각 수지에 기능을 분담시켜 고속기용 토너로서 충분한 성능을 발휘시키는 방법이다.

실기 방법에서는, 수지(A)에 주로 퀼드 오프셋 저항성, 저온 정착성을 팀당하게 하고, 수지(B)에 주로 핫 오프셋 저항성, 강연성을 팀당하게 하는 것이다.

또, 수지(A) 및 수지(B)는 상기 성능을 만족시킨다면, 구조 중에 THF 불용분(不溶分)이 존재할 수도 있다. 본 발명에서 말하는 THF 불용분이라 할 때는 THF 용액에서 차단되는 물질을 말하는 THF를 용매로서 즉스레 미형 환류 장치로 8시간 환류한 후의 며시 검의 잔사(殘渣)를 말한다. 또, 본 발명에서 말하는 가교 구조란 폴리에스테르 주체가 가지가 길라진 형상으로 되어 있는 눈기 구조 및 폴리에스테르 주체가 그물과 형상으로 결합된 구조 모두를 포함한다. 통상 본기 구조의 폴리에스테르에서 본 발명에서 정의하는 THF 불용분의 함유율은 0.01미터 그물과 구조가 커짐에 따라 THF 불용분의 함유율은 커진다.

수지(A)로 사용하는 직색상 폴리에스테르 수지는 상기 디카르본산류(1)와 디클류(2)를 특수 축합법으로 채울 수 있다. 또, 눈기 또는 가교 구조를 가진 수지(A) 또는 수지(B)는 또한 0.5~1.5%의 다기 단량체(3)를 적당하게 사용함으로써 얻을 수 있다.

미상과 같은 관점에서 말정 하중 압출형 세관식 레오미터에 의한 각 온도 특성을 고려하면, 수지(A)의 연화 온도($T_{f(A)}$), 유출 개시 온도($T_{fb(A)}$), 1/2법에 의한 용융 온도($T_{1/2(A)}$)와, 수지(B)의 유출 개시 온도($T_{fb(B)}$), 1/2법에 의한 용융 온도($T_{1/2(B)}$), 유출 종료 온도($T_{end(B)}$)가 특히 중요해지는 것이다.

구체적으로는, 수지(A)의 연화 온도($T_{f(A)}$)는 50~80°C의 것이 바람직하고, 그 중에서도 60~75°C의 범위가 더욱 바람직하다.

또한, 연화 온도($T_{f(A)}$)와 유출 개시 온도($T_{fb(A)}$)의 차이가 작은 경우는 고열정정 때문에 분쇄성이 빠지며 또한 네각시의 열 미역(歟歎)에 의해서 결정성이 차이가 발생하여 토너의 용융 특성에 영향을 주게되고, 또 그 차이가 큰 경우는 사포 벨트상이 걸어되기 때문에 저온 정착성이 악화되므로 5~20°C인 것이 바람직하다.

1/2법에 의한 용융 온도($T_{fb(A)}$)는 70~130°C의 범위인 것이 바람직하고, 80~120°C의 범위인 것이 더욱 바람직하다.

전술한 이유로부터, 유출 종료 온도($T_{end(A)}$)에 대해서는 주로 수지(B)의 $T_{end(B)}$ 가 토너 특성에 크게 영향을 주기 때문에, 수지(A)의 $T_{end(A)}$ 는 특별히 한정되지 않지만 양자의 혼합 시스템을 고려하면 80~140°C의 범위인 것이 바람직하고, 90~130°C 범위인 것이 더욱 바람직하다.

마찬가지로, 연화 온도($T_{f(A)}$)에 대해서는 주로 수지(A)의 $T_{f(A)}$ 가 토너 특성에 크게 영향을 주기 때문에, 수지(B)의 $T_{f(B)}$ 는 특별히 한정되지 않지만 양자의 혼합 시스템을 고려하면 60~100°C의 범위인 것이 바람직하고, 그 중에서도 70~90°C의 범위가 더욱 바람직하다.

또, 수지(B)의 연화 온도($T_{f(B)}$)와 유출 개시 온도($T_{fb(B)}$)의 차이가 지나치게 작은 경우에는, 정착 프로세스에서 히트 틀의 저온화, 또는 프로세스 속도의 고속화에 의해 부어되는 열 에너지가 감소한 경우에도 충분히 용융되며 퀼드 오프셋 저항성 및 정착 강도가 우수한 성능을 립화된다.

한편, 연화 온도(T_{f})에 대해서는, 주로 수지(A)의 $T_{f(A)}$ 가 토너 특성에 크게 영향을 주기 때문에, 수지(B)의 $T_{f(B)}$ 는 특별히 한정되지 않지만 양자의 혼합 시스템을 고려하면 60~100°C의 범위인 것이 바람직하고, 그 중에서도 70~90°C의 범위가 더욱 바람직하다.

또한, 수지(B)의 1/2법에 의한 용융 온도($T_{fb(B)}$) 및 유출 종료 온도($T_{end(B)}$)가 모두 지나치게 낮은 경우에는, 핫 오프셋이 발생하기 쉬워지고 또 지나치게 높은 경우에는 분쇄성이 악화되어 생산성이 저하되고, 핫 오프셋이 발생하기 쉬워지기 때문에, 30°C 이상인 것이 바람직하고, 40°C 이상인 것이 더욱 바람직하다.

마찬가지로, 연화 온도(T_{f})에 대해서는, 주로 수지(A)의 $T_{f(A)}$ 가 토너 특성에 크게 영향을 주기 때문에, 정착 프로세스에서의 가열 용융시에도 토너를의 내부 음전류도 급격히 저하되며 핫 오프셋이 잘 발생하지 않으나 또한 정착 후에도 그 강연화로 인해 우수한 내마찰성을 발휘한다.

수지의 유리 전이 온도(T_g)에 대해서 설명하면, T_g 가 지나치게 낮은 경우에는 내열(耐熱) 보존성, 블록킹 저화성이 저하되고, 또 지나치게 높은 경우에는 저온 정착성에 영향을 미치기 때문에 본 발명에 사용되는 수지(A)와 수지(B)의 유리 전이 온도는 양자를 혼합 시스템으로 한 수지인 경우 또는 양자 각각 단독인 경우 어느 쪽이나 45~75°C인 것이 바람직하고, 그 중에서도 T_g 가 50~65°C인 것이 특히 바람직하다.

수지(A)와 수지(B)를 별려서가 양호하게 배합함으로써 낮은 온도 영역에서의 오프셋 저항 성능과 정착 성능을 충분히 만족시키는 토너를 제공할 수 있다.

수지(A)와 수지(B)의 중량 비율 $M(A)/M(B)$ 이 지나치게 작은 경우에는 정착성에 영향을 미치고, 또 지나치게 큰 경우에는 오프셋 저항성에 영향을 미치기 때문에 1/9~9/1인 것이 바람직하고, 2/8~8/2인 것이 더욱 바람직하고, 3/7~7/3인 것이 가장 바람직하다.

또, 수지(A)와 수지(B)의 1/2법에 의한 용융 온도를 각각 $T_{1/2(A)}$, $T_{1/2(B)}$ 로 했을 때 $T_{1/2(A)} < T_{1/2(B)}$ 이면 되지만, 특히 저온 정착성과 오프셋 저항성 양립의 관점에서 또 수지간의 절도 차이에서 오는 문제를 발생시키지 않고 용융 혼련을 행할 때에 균일하게 혼합하기 쉽게 하기 위해서는 $T_{1/2(B)} < T_{1/2(A)}$ 의 범위는 20~120°C인 것이 바람직하고, 30~110°C인 것이 더욱 바람직하다.

수지(A)의 THF 가용분(可溶分)의 분자량으로는 중량 평균 분자량(M_w)이 3000~500000인 것이 바람직하고, 40000

~300000이 더욱 바람직하다. M_w/M_n 은 8 미하인 것이 바람직하고, 4 미하인 것이 더욱 바람직하다. M_w 가 3000 미만인 경우에는 토너가 들진 현상을 발생시키기 쉬워 보존시나 인자(印字)시에 문제가 되기 쉽고, M_w 가 50000을 넘는 경우에는 정착성이 악화된다. 수지(B)로는 THF 가용분의 M_w 는 60000~400000, M_w/M_n 은 10 미하인 것이 바람직하다. M_w 가 60000 미하인 경우에는 토너가 정착시에 오프셋 현상을 발생시키기 쉽고, M_w 가 400000을 넘는 경우에는 정착성이 악화된다.

또 산가(酸性)에 대해서 설명하면, 수지(A)의 경우나 수지(B)의 경우에도 흡수성의 증대에 의한 대전량의 저하를 발생시키지 않고 보존성, 현상성의 관점에서 보면, 20 미하가 바람직하고, 그 중에서도 10 미하인 것이 특히 바람직하다.

본 발명에서 사용될 수 있는 척색제로는 주지된 것을 볼 수 있다. 흑색계 척색제로는 제법에 의해 분류되는 퍼니스 블랙(furnace black), 채널 블랙(channel black), 아세틸린 블랙(acetylene black), 세밀 블랙(thermal black), 램프 블랙(lamp black) 등의 카본 블랙(carbon black)을 볼 수 있고, 청색계 척색제로는 프타로시아닌(phthalocyanine)계의 C. I. Pigment Blue 15-3, 인단소론계의 C. I. Pigment Blue 60 등을 볼 수 있고, 주색계 척색제로는 카나크리돈계의 C. I. Pigment Red 122, 아조계의 C. I. Pigment Red 22, C. I. Pigment Red 48, C. I. Pigment Red 48:3, C. I. Pigment Red 57, 1 등을 볼 수 있고, 흰색계 척색제로는 아조계의 C. I. Pigment Yellow 12, C. I. Pigment Yellow 3, C. I. Pigment Yellow 14, C. I. Pigment Yellow 17, C. I. Pigment Yellow 97, C. I. Pigment Yellow 155, 아소안드리논계의 C. I. Pigment Yellow 110, 벤조미마다졸론계의 C. I. Pigment Yellow 151, C. I. Pigment Yellow 154, C. I. Pigment Yellow 160 등이 있다. 척색제의 할당량은 1종량부에서 20종량부의 범위내에 있다. 이를 척색제는 1종 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다.

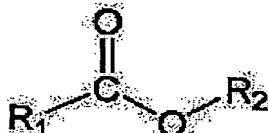
미들 중에서도 특히 카본 블랙을 사용하는 경우에는 디완식 방향족 탄화수소 할당량이 15ppm 미하인 카본 블랙을 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 디완식 방향족 탄화수소 할당량이 12ppm 미하인 카본 블랙이다. 이와 같은 카본 블랙으로는 Regal 330, Regal 330B, Vulcan XC-72, Vulcan XC-72B, Black Pearls L, Black Pearls 1300, Mogul-L(미상, 카본 스페셜티 케미컬즈, 일국 제조), Raven 5750, Raven 5250, Raven 5500, Raven 7800(미상, 클럽비미카본 제조), Mitsubishi #8025, Mitsubishi #44(미상, 미쓰비시카고 제조)가 있다. 디완식 방향족 탄화수소에는 벤조피린, 악트리센, 벤조피린 페닐 피린 등이 있고, 이를 활용하는 경우가 있다. 또 미들 화합물을 15ppm 미상 할당하는 카본 블랙을 토너용 척색제로 사용하면 대전량의 저하가 일어나 비화상부의 오염이나 토너의 비산이 발생하기 쉬워진다.

또 본 발명의 정전기 회상 현상을 토너에 사용되는 미형제는 공자된 폴리프로필렌 액스, 폴리에틸렌 액스, 변성 폴리올레핀 액스, 고급 지방산 에스테르, 피서트폴리 액스, 그래프트 중합 액스, 고급 지방산 암모늄, 아미드계 액스, 천연 액스 등을 사용할 수 있지만, 그 중에서도 고급 지방산 에스테르 화합물 및 또는 지방증 일급화합물 및 또는 피서트폴리 액스를 주성분으로 하는 액스를 주성분으로 하는 미형제는 폴리에스터로 수지 중에서의 분산성이 용도하고, 또 미형제, 슬라이드성이 용호하며 바람직하다. 이를 화합물을 토너 중에 첨가하는 경우 같은 양의 폴리프로필렌 액스, 폴리에틸렌 액스 등 폴리올레핀계 액스와 비교하여 보다 양호한 헛 오프셋 저항성, 정착 강도가 얻어진다.

또 주가로 미들 액스는 히드록 청정제의 오프셋 현상을 방지하는 미형제로서의 작용 미외에, 대주매장 시간의 인쇄에도 캐리어 표면에 부착되지 않고 토너에 안정된 대전을 부여하여 비산 토너의 발생 등이 없어 고품위, 고정제도의 회상 인쇄를 가능하게 한다.

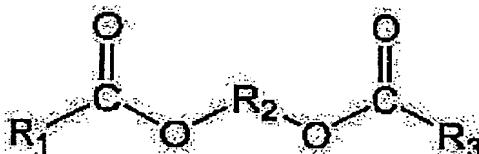
고급 지방산 에스테르 화합물 및 또는 지방증 일급화합물을 주성분으로 하는 액스로는 카르니우비 액스, 몬타게 에스테르 액스, 라이스 액스, 패각동 액스, 만들린 액스 또는 하기 일반적 4~내지 6로 나타내어지는 화합물이 있다.

[일반식 4]



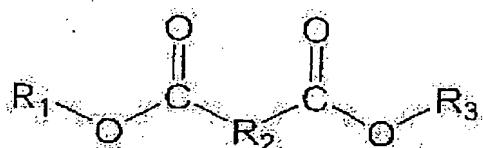
(R_1 및 R_2 는 탄소수 1~40의 탄화수소기이며, 적어도 어느 하나가 탄소수가 12 이상인 쇠상 탄화수소기를 나타냄)

[일반식 5]



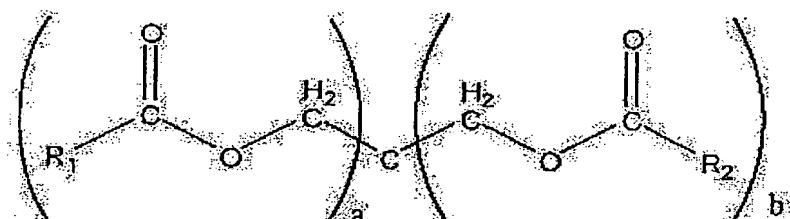
(R_1 , R_2 및 R_3 는 탄소수 1~40의 탄화수소기이며, 적어도 어느 하나가 탄소수 12 이상인 쇠상 탄화수소기를 나타냄)

[일반식 6]



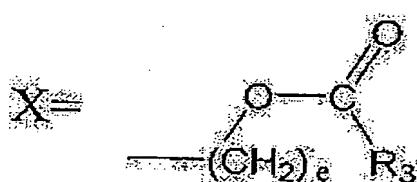
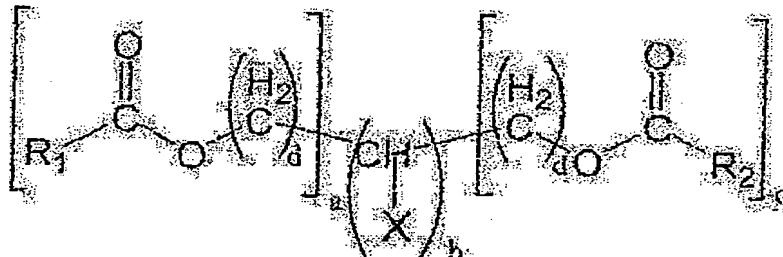
(R_1 , R_2 및 R_3 는 탄소수 1~40의 탄화수소기이며, 적어도 어느 하나가 탄소수 12 이상의 새장 탄화수소기를 나타냄)

[일반식 7]



(b 는 탄소수 12~40의 탄화수소기, R 는 탄소수 1~40의 탄화수소기이고, 또 $a+b=40$ 며, a 는 1~4의 정수를 나타내고, b 는 0~3의 정수를 나타냄)

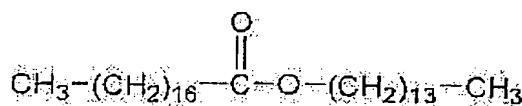
[일반식 8]



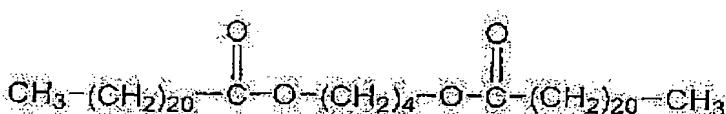
(R_1 , R_2 및 R_3 는 탄소수 1~40의 탄화수소기이며, 적어도 어느 하나가 탄소수 12 이상의 새장 탄화수소기이고, 또 a 및 c 는 0~2의 정수이며, $a+c=20$ 고, b 는 1~4의 정수이며, d 는 1 또는 20이고, 또한 $e=d-a-1$ 임)

상기 일반식으로 나타나야하는 화학식의 구체적인 예로는 다음의 화합물이 있다.

[예스 1] 일반식 4의 구체적인 예



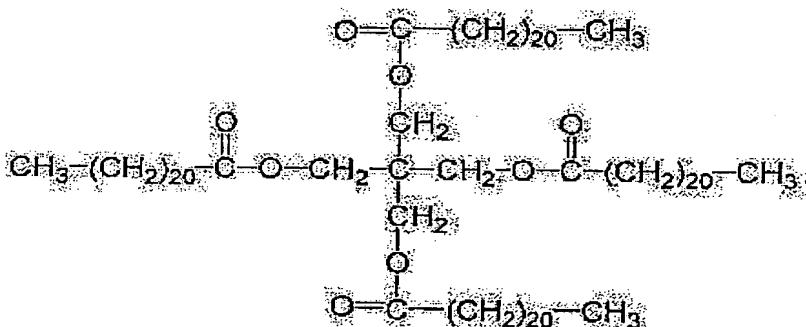
[예스 2] 일반식 5의 구체적인 예



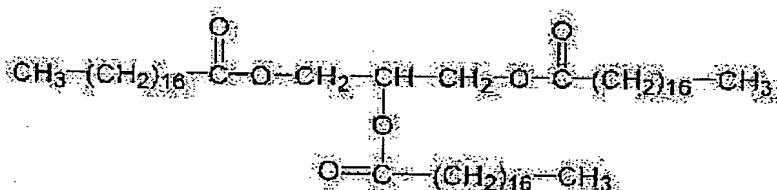
[예스 3] 일반식 6의 구체적인 예



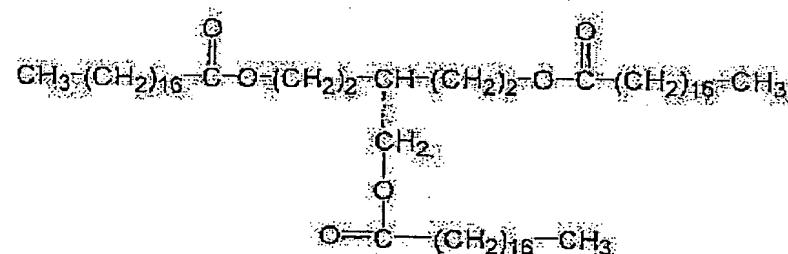
[예스 4] 일반식 7의 구체적인 예



[예스 5] 일반식 8의 구체적인 예



[예스 6] 일반식 8의 구체적인 예



또, 카르나우바 왁스로는 정제(精製)에 의해 유리 지방산을 제거한 틸유리지방산형 카르나우바 왁스를 사용하는 것이 바람직하다. 틸유리지방산형 카르나우바 왁스의 산가로는 8 미하가 바람직하고, 산가 5 미하가 더불 바람직하다. 틸유리지방산형 카르나우바 왁스는 종래의 카르나우바 왁스보다 미세 결정이 되어, 폴리에스테르 주지 중에서의 분산성이 향상된다. 본다면 에스테르 왁스는 광물로부터 정제된 것이며, 정제에 의해 카르나우바 왁스와 같이 미세 결정이 되어 폴리에스테르 주지 중에서의 분산성이 향상된다.

몬단계 에스테르 왁스에서는 산가가 특히 30 미하인 것이 바람직하다. 또, 라미스 왁스는 쓸거 왁스를 정제한 것으로 산가는 13 미하인 것이 바람직하다.

페각충 왁스는 페각충(별명 백립충(白蠟蟲))의 유충이 분비하는 왁스 형상 성분을 예를 들면 열탕에 녹여 상층을 분리한 후 냉각 고화하여 얻거나, 또는 상기 과정을 되풀이함으로써 얻을 수 있다. 이러한 수단에 의해 정제된 페각충 왁스는 고체 상태에서 백색이며, 매우 날카로운 융점을 나타내어 본 발명의 토너용 왁스로 적합하다. 정제에 의해 산가는 10 미하가 되고, 토너용으로 바람직한 것은 5 미하이다.

리놀린 왁스는 양털에 부착되는 왁스 형태 률질을 정제하고 탈수한 것으로, 산가로는 8 미하인 것을 사용하는 것이 바람직하고, 산가 5 미하가 더욱 바람직하다.

지방족 알콜을 화합물을 주성분으로 하는 미형제는 파라핀, 쿨레핀 등의 산화반응에 의해 얻어지는 고급 알콜을 주성분으로 하는 것을 들 수 있다.

지방족 알콜을 주성분으로 하는 미형제는 예를 들면 「유니린 425」, 「유니린 550」(이상 페트로라이트(주)), 「NPS-9210」, 「파라핀 5070」(이상 니혼세이로(주))) 등을 들 수 있다.

피셔트를수 왁스로는 사풀 왁스가 적합하다.

사풀 왁스는 단단하고 결점성이 있는 왁스이며 또한 융점에 비해서는 저점도인 것을 특징으로 하고, 사풀 왁스 H1, H2, H6, C1, C2, C3, C4, C2N3, 미릴자 타입의 H1-N6, SPRAY-30, SPRAY-40, 산화 타입인 사풀 왁스 A1, A2, A3, A6, A7, A14 등이 존재하지만, 이 중에서도 사풀 왁스 C1, C2, C3, C4, C2N3 등의 C 시리즈의 것이 본 발명에서 가장 적합하여 바람직하다.

미상의 구체적인 예 중에서도 특히 산가 8 미하의 카르나우비 왁스, 페각충 왁스 및 펜타에리스리톨의 테트리페닐에스테르인 왁스 4가 본 발명에서 사용할 수 있는 가장 바람직한 왁스이다.

본 발명의 왁스로는 융점이 65~130°C의 범위에 있는 것이 오포셋 저항성 대비 크게 기여하여 특히 바람직하다.

미형제는 단독으로 사용하거나 조합시켜 사용할 수도 있으며, 바인더 수지에 대하여 0.3~15중량부, 바람직하게는 1~5중량부 함유시킴으로써 양호한 정착 오포셋 성능이 얻어진다. 0.3중량부보다 적으면 오포셋 저항성이 손상되고, 15중량부보다 많으면 트너의 유통성이 악화되며 또 캐리어 표면에 부착됨으로써 스펜트 캐리어가 발생하여 트너의 대전 특성에 악영향을 주게 된다.

또, 폴리아미드 왁스, 아크릴트 증합 왁스, 변성 폴리클레핀 왁스, 폴리프로필렌 왁스, 폴리메틸렌 왁스 등의 합성 왁스도 본 발명의 왁스와 병용하여 사용할 수 있다.

본 발명에서는 필요에 따라 임의의 전하 제어제를 사용할 수 있다.

본 발명에 사용되는 정(+) 대전성 전하 제어제는 트너에 정(+) 대전성을 부여하는 화합물이라면 특별히 한정되지 않지만, 트리페닐메탄계 염료, 디그로신계 염료, 4급 암모늄염, 4급 암모늄기 및 / 또는 아미노기를 함유하는 수지인 것이 바람직하다. 이를 화합물을 단독으로 사용하는 것 이외에, 2종 이상의 대전 제어제를 병용할 수도 있다. 정(+) 대전성 제어제로는 하기의 성분을 틀 수 있지만, 예상한 것에 학정되지 않는다.

트리페닐메탄계 염료로는 예를 들면 「OIL BLUE」(오리엔트가가쿠(주)), 「Copy Blue PR」(크라리안트(주)) 등을 들 수 있다.

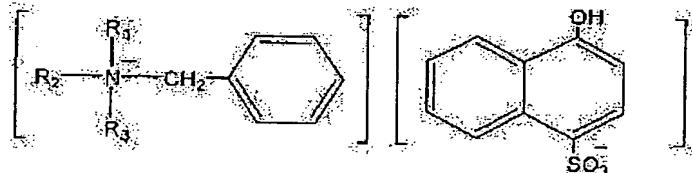
디그로신계 염료로는 「NIGROSINE BASE EX」, 「OIL BLACK BS」, 「BONTORON N-01」, 「BONTORON N-04」, 「BONTORON N-07」, 「BONTORON N-21」(이상 오리엔트가가쿠(주)) 등을 들 수 있다.

4급 암모늄염 화합물로는 「BONTORON P-5」(오리엔트가가쿠(주)), 「TP-302」, 「TP-610」, 「TP-415」(이상 호도가마가가쿠(주)) 등을 들 수 있다.

4급 암모늄기 및 / 또는 아미노기를 함유하는 수지로는 「FC-201-PS」(후지쿠라카세이(주)) 등을 들 수 있다.

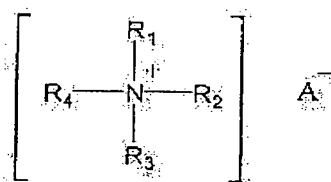
4급 암모늄염 화합물로는 하기 일반식 1, 일반식 2, 일반식 3 중에서 선택되는 적어도 일종인 것이 특히 바람직하다. 일반식 1의 화합물은 분자로 P-51(오리엔트가가쿠 제조)이 있고, 일반식 2의 화합물에는 TP-302, TP-415, TP-610, (호도가마가가쿠 제조)이 있다.

1. 일반식 1)



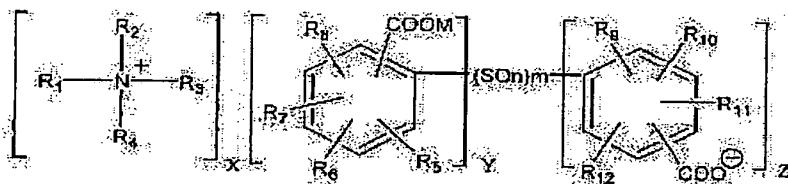
(식 중에서, R₁~R₄는 C₁H₂n+1기를 나타내고, 단, n은 1~10의 정수를 나타내며, 또 R₁~R₄는 칼거나 상이할 수 있음.)

[일반식 2]



(식 중에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~22개의 알킬기 또는 일케닐기, 탄소수 1~20개의 비치환 또는 치환 불화증기, 탄소수 7~20개의 아릴킬기를 나타내고, A^- 는 폴리브텐산 음이온 또는 텁스텐산 음이온, 폴리브텐 또는 텁스텐 원자를 포함하는 헤테로폴리산 음이온을 나타냄)

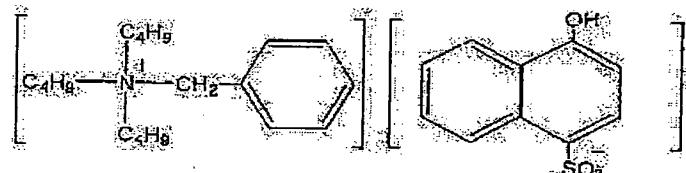
[일반식 3]



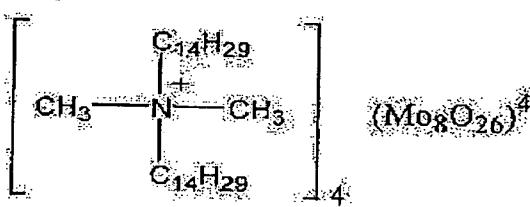
(식 중에서, m 은 1, 2 또는 3을 나타내고, n 은 0, 1 또는 2를 나타내며, M 은 수소 원자 또는 1가의 금속 이온이며, X 및 Y 는 1 또는 2를 나타내고, Y 는 0 또는 1을 나타내며, 또한 $X=1$ 일 때 $Y=1$, $Z=10$ 되고, $X=2$ 일 때 $Y=0$, $Z=2$ 가 되며, R_1 ~ R_{11} 은 수소, 탄소수 1~30의 치환상 또는 불기된 포화 또는 불포화 일킬기, 탄소수 1~4의 알킬질기, 일반식 $(C_2\sim 5\text{의 알킬렌}-O)_n-R$ (단, R 은 수소 또는 탄소수 1~4의 일킬기 또는 아실기이며, n 은 1~10의 정수임)으로 나타내어지는 폴리알킬옥실렌기를 나타내고, R_1 ~ R_{11} 은 수소 또는 탄소수 1~30의 치환상 또는 불기된 포화 또는 불포화 일킬기 또는 일반식 $(CH_2-O)_n-R$ (단, R 은 수소 또는 탄소수 1~4의 일킬기 또는 아실기이며, n 은 1~10의 정수임)으로 나타내어지는 옥시에틸기, 또한 탄소수 5~12의 단체 또는 다핵 치환식 전기(殘基), 단핵 또는 다핵 방향족 전기 또는 방향 지방족 전거를 나타냄)

보다 구체적으로는 다음의 각 화합물이 있다.

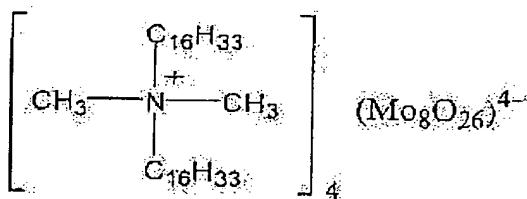
(2-1)



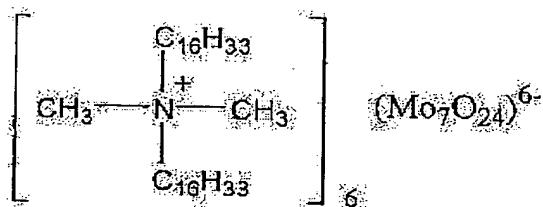
(2-2)



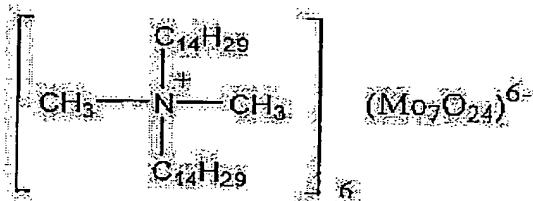
(2-2)



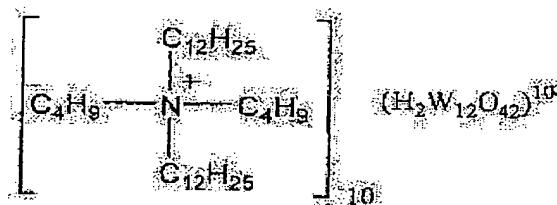
(2-3)



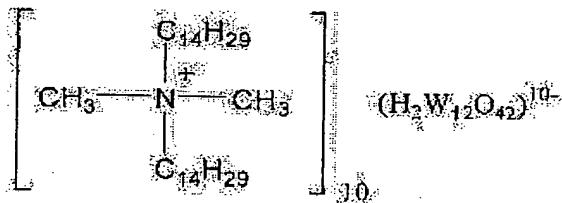
(2-4)



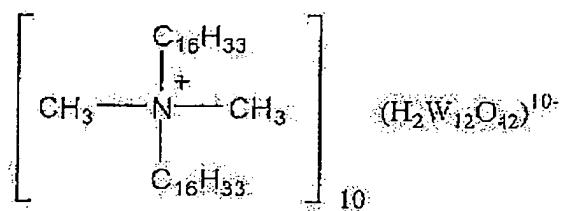
(2-5)



(2-6)



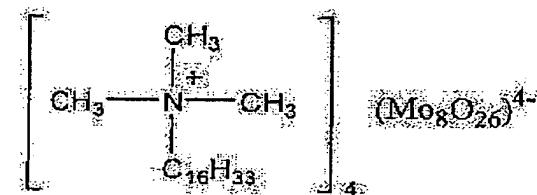
(2-7)



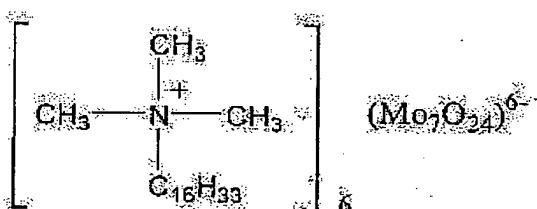
(2-8)



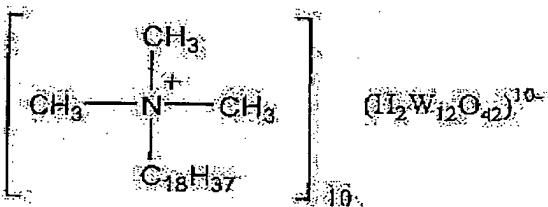
(2-9)



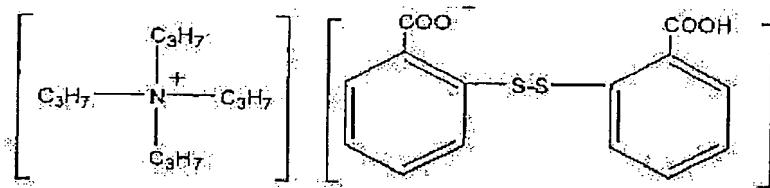
(2-10)



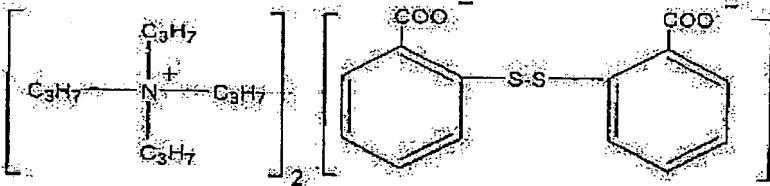
(2-11)



(3-1)



(3-2)



이상, 예시한 전하 제어제는 2종 이상을 병용하여 사용할 수도 있다. 예를 들면, 니그로신계 염료와 4급 암모늄염 화합물을 병용하는 경우는 사용 비율이 1/9~9/1인 것이 바람직하고, 2/8~8/2인 것이 더욱 바람직하다.

니그로신계 염료는 정(+) 대전 부여 능력이 높고, 4급 암모늄염 화합물을 대전의 균일성 안정성이 우수하다. 양자를 병용함으로써 연속 인쇄 시에 바래지 않은 선명한 인쇄 화상이 안정되게 얻어진다.

불명의 토너 중에 전류하는 휘발성 아민 할우량은 150ppm 미하가 바람직하다. 휘발성 아민 할우량은 불명의 가속전 효과를 최대한으로 하는 데는 0ppm이 가장 바람직하지만, 통상은 0을 넘어서 150ppm 미하가 된다. 보다 바람직하게는 0을 넘어 100ppm 미하가 적당하다. 150ppm보다 많은 경우는 연속 복사 시의 바탕지 오염(번지부로의 트러블 부작)이 일어나기 쉬워진다. 또, 복사나 프린터 사용 시에 발생하는 휘발성 화학 물질을 통제, 의회 문제 등의 관점에서 그 발생의 제어, 관리가 필요하며, 그러한 환경상의 배려로부터도 토너 속에 전류하는 휘발성 아민 할우량은 150 ppm 미하가 바람직하다.

휘발성 아민 성분의 발생 원인은 여러 가지가 있지만, 원래 휘발성 아민을 포함하거나 또는 열 분해에 의해 휘발성 아민을 발생시키는 4급 암모늄염 구조를 가지는 정(+) 대전정 전하 제어제가 주된 발생원이다. 따라서 토너 속에 전류하는 휘발성 아민 할우량을 상기 범위로 하기 위한 수단으로는 휘발성 아민 성분의 할우량이 적거나 또는 열 분해 등에 의해 휘발성 아민을 발생시키지 않는 4급 암모늄염 구조를 가지는 정(+) 대전정 전하 제어제를 사용하거나 또는 하기의 강제 틀기 처리를 하는 것이 유효하다.

강제 틀기 처리의 일례로는 토너 용을 혼련 시의 휘발성 아민 성분의 제거를 틀 수 있다. 특히, 토너의 건 원료를 혼합하여 용융 혼련하기 전에, 전하 제어제를 비밀리 주지 중에 고온도가 되도록 배합하고, 이를 분산 처리하는 예비 혼련(열반적)으로는 마스터 배체 처리하고 블리는 공정(시에 강제 틀기 처리를 행하는 것이 휘발성 아민 성분의 저감에 매우 효과적이다.

본 발명에서는 4급 암모늄염 화합물로 상기 화합물을 중에서 특히 (1-1), (2-1), (3-1), (3-2)의 화합물을 바람직하게 사용할 수 있지만, (1-1) 화합물을 사용하는 경우에는 열 분해에 의해 트리부틸아민이 발생할 가능성이 있어 상기 강제 틀기 처리에 의해 할우량을 국도로 낮출 필요가 있다.

또, 본 발명에서는 니그로신계 전하 제어제를 바람직하게 사용할 수 있지만, 이 경우에도 휘발성 아민 할우량이 보다 적거나 상기 성분을 포함하지 않는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 니그로신계 전하 제어제에서의 휘발성 아민으로는 아닐리를 들 수 있다. 아닐리아 할우되어 있는 경우에 그것을 저감시키는 방법으로는 상기 4급 암모늄염 화합물 중의 휘발성 아민량을 줄이는 수법과 미온가스로 강제 틀기 처리가 유효하다. 본 발명의 토너 중의 아닐리 할우량으로는 100ppm 미하인 것이 바람직하다. 그 이상이면 저감을 느끼게 되고 또 바래지거나 토너 비전이 발생하기 쉬워진다.

또한, 본 발명에서 바람직하게 사용할 수 있는 4급 암모늄염의 예로 (2-1)의 화합물이 있다는 것을 이미 기재하였지만, 상기 화합물을 사용하는 경우에는 토너 중의 할우량을 블리보데인 원자로의 원산으로 5000mg/kg 이하로 하는 것이 바람직하고, 3500mg/kg 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 5000mg/kg 이상에 서는 바래지거나 토너 비산이 발생하기 쉽고, 또 블리보데인 중금속이라는 점에서 토너 중에 다른 포함되는 것은 바람직하지 않다.

본 발명에 사용되는 부(-) 대전정 전하 제어제는 토너에 부(-) 대전성을 부여하는 화합물이면 틀 블리 항정되서 않지만, 아조제 금속 촉제(염), 질리실산계 금속 촉제(염), 벤질산 금속 촉제(염), 태트라페닐 금속 촉제(염), 카릭스아렌형 폐들계 촉합물, 환상 폐리사카리아드, 주시계 대전 세어제인 것이 바람직하다.

이조계 금속 촉제(염)로는 BONTORON S-34, BONTORON S-44 (이상 오리엔트가가쿠(주)) 등을 들 수 있다.

질리실산계 금속 촉제로는 BONTORON E-810, BONTORON E-845, BONTORON E-884 (이상 오리엔트, 가가쿠(주)) 등을 들 수 있다.

벤질산 금속 칙체로는 「LR-147」, 「LR-297」(일본칼릿(주)) 등을 들 수 있다.

테트라페닐계 금속 칙체로는 「COPY CHARGE NX」(크라리안토(주)) 등을 들 수 있다.

카릭스미렌힐 화합물로는 「BONTORON E-89」, 「BONTORON F-21」(이상 오리엔트가가쿠(주))를 들 수 있다.

환상 폴리사카라이드로는 「COPY CHARGE NCA」(크라리안토(주))를 들 수 있다.

수지계 대전 제어제로는 「FCA-1001-NS」(후지 쿠라가세이(주)), 「COPY LEVEL NCS」(크라리안토(주)) 등을 들 수 있다.

또 구조는 명확하지는 않지만 호도가마가가쿠 제조의 「N-105」도 무색의 브(-) 대전 제어제로서 비록 직하게 사용할 수 있다.

전히 제어제의 함유량은 바인더 수지 100중량부당 0.3~10중량부 사용하는 것이 바람직하고, 1~5중량부 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

본 발명에서의 정전하 환상 현상을 토너는 상기와 같은 폴리에스테르 수지로 이루어지는 바인더 수지, 칙색제, 이형제, 대전 제어제를 필수 성분으로 하여 구성되지만, 기타 첨가제를 포함하도록 할 수도 있다.

일례로서 예를 들면 금속 비누, 스테아린산 마연 등의 황제(滑剤)를, 연마제로서 예를 들면 산화 세를, 탄화규소 등을 사용할 수 있다.

또 칙색제의 일부 또는 전부를 자성(磁性) 물질로 치환한 경우에는 자성 1성분 현상을 토너로 사용할 수 있다. 자성 분말로는 철, 코발트, 니켈 등의 강자성 금속 또는 마그네티아트, 헤마タイト, 페라마이트 등의 학금이나 화합물의 분말이 사용된다. 이를 자성 분말은 필요에 따라 유기 규소 또는 티탄 화합물을 등에 의해 소수화 처리한 것도 바람직하게 사용된다. 자성 분말의 함유량은 토너 중량에 대하여 15~70중량%가 바람직하다.

본 발명의 토너는 특정한 제조 방법에 의하지 않고 매우 일반적인 제조 방법에 의해 얻을 수 있지만, 예를 들면 수지와 칙색제와 대전 제어제를 수지의 융점(연화점) 이상으로 증용 혼련한 후, 분쇄하여 분급(分級)함으로써 얻을 수 있다.

구체적으로는 예를 들면 상기의 수지, 칙색제, 이형제 및 대전 제어제를 필수성분으로 하여 융용 혼련을 행하기 전에 미리 헨셀 박서 등에 의해 굽일하게 혼합한다. 이 혼합의 조건은 특별히 한정되지 않지만, 원하는 굽일시간은 얻어져도록 몇 개의 단계로 나눠 혼련할 수도 있다. 여기에서 사용하는 혼련제 및/또는 대전 제어제는 수지 중에 굽일하게 혼련된 토너를 미리 풀려상 처리 또는 수지와 고농도로 융용 혼련한 마스터 배치를 이용할 수도 있다.

상기 혼합물을 2를, 3를, 4를, 또는 2를 압출기 등의 혼련 수단에 의해 혼련한다. 이 때, 수지 중에 혼련제 등이 굽일하게 혼련되면 모래 그 융물을 혼련의 조건은 특별히 한정되지 않지만, 통상 80~180°C에서 30초~2시간이다. 혼련률은 통상 클링 벨트, 퀼러 등에 의해 병각하지만 병각 조건에 따라 이형제의 분산 상태가 변화되기 때문에 원하는 분산 상태가 되도록 병각 조건을 설정할 수 있다.

또 필요에 따라 미세 분쇄 공정에서의 부하의 경감 및 분쇄 효율의 향상을 목적으로 한 조분쇄(粗粉碎)를 한다. 조분쇄에 사용하는 장치, 조건은 특별히 한정되지 않지만, 로트프레스, 파라페라미저 등에 의해 3mm 배쉬 패스 미하의 입경으로 조분쇄하는 것이 일반적이다.

이어서, 터보 밀, 큐리푸드론 등의 기계식 분쇄기, 소용돌이식 제트 밀, 카운터 제트 밀, 충돌판식 제트 및 등의 에어식 분쇄기로 미세 분쇄하여 풍력 분급기 등에 의해 분급하는 방법을 들 수 있다. 미세 분쇄 및 분급 장치, 조건은 원하는 입경, 입경 분포, 입자 형상이 되도록 선택 설정하면 된다.

토너를 구성하는 입자의 계적 평균 입경은 특별히 한정되지 않지만 통상 5~15μm가 되도록 조정된다.

통상, 미와 갈이하며 얇아진 토너에 대해서는, 외부 첨가제가 예를 들면 헨셀 박서 등의 혼련기를 사용하여 혼련된다.

본 발명에서는 토너의 유통상 환상, 대전 특성 개량 등 토너의 표면 개질(改善)을 위해 여러 가지 첨가제(외부 첨가제라고 합)를 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용할 수 있는 외부 첨가제로는 예를 들면 이산화 규소, 산화 티탄, 알루미나 등의 무기 미분체(微粉體) 및 미들을 살리콘, 오일 등의 소수화 처리제로 표면 처리한 것, 수지 미분체 등이 사용된다.

그 중에서도 외부 첨가제로서 바람직하게 사용되는 것으로는, 이산화 규소를 각종 폴리오카노실트산이나 실란 커플링제 등으로 표면 처리한 소수화(疏水性)를 가지는 살리카 등을 들 수 있다.

구체적으로는 다음과 같은 상품명으로 시판되어 있는 것이 있다.

AEROSIL R972, R974, R202, R805, R812, RX200, RY200, RB09, RX50, RA200HS, RA200H(니혼아메로질(주))

WACKER HDK H2000, H2050, H3050, HWK2150(온카케미카루즈(주))

Nipsil SS-10, SS-15, SS-20, SS-50, SS-60, SS-100, SS-50B, SS-50F, SS-10F, SS-40, SS-70, SS-72F(닛폰살리카고고(주))

CABOSIL TS-500, TS-530, TS-610, TS-720, TG-308F, TG-709F, TG-810G, TG-811F, T8820F(카롯 스페셜티 케미컬즈(영국))

등이다.

또 산화티탄은 친수성 그레이드일 수도 있고 육질실란 등으로 표면 처리한 소수화 그레이드인 것일 수

도 있다. 예를 들면, 하기와 같은 상품명으로 시판되어 있는 것이 있다.

산화 티탄 T805(네구사(주)), 산화티탄 P25(니혼마에로질(주)) 등이다.

또, 알루미나로는 산화 알루미늄 C(네구사(주)) 등을 들 수 있다.

이상에 예시한 것 중에서도 부피 밀도가 100g/l 미하이고 BET 표면적이 100~250m²/g인 소수성 실리카를 사용하는 것이 바람직하고, 부피 밀도가 80g/l 미하이고 BET 표면적이 120~230m²/g인 소수성 실리카가 더욱 바람직하다. 또한, 헥사메틸디실라잔, 아미노실란 및/ 또는 환상 실리잔으로 표면 처리된 소수성 실리카가 가장 바람직하다.

부피 밀도가 100g/l 이상, 또는 BET 표면적이 100m²/g 미하인 소수성 실리카는 본 발명에서 목적으로 하는 2성분 현상제용 토너로 사용했을 때의 고속 인쇄, 특히 20m/min, 또한 30m/min을 넘는 고속 인쇄시에 양호한 유동성을 나타내지 않는다. 그려므로 토너 보급시에는 캐리어와 빠르게 혼합되지 않아 급속하게 소정의 대전량에 도달할 수 없어 비팅지 오염이나 토너 비산이 발생한다. 또 인쇄 환상에서도 히트 주변부가 흐려져 인쇄 화상이 선명하지 않게 된다.

이를 방지하기 위해서는 실리카를 다량 외침할 필요가 있으며, 이렇게 하면 확실히 유동성을 향상되며 그 즉 인쇄에서도 고급의 고화질의 화상을 얻을 수 있지만, 실리카를 다량 외침함으로써 카밀체상에 실리카가 분출되기 쉬워지고, 최악의 경우에는 카밀체상에 부착된 실리카가 풀형으로 응집되어 화상 결함을 발생시킨다.

또 토너 표면에 실리카를 다량 부착시켜 토너 표면을 뒤집으로써 히트를 정착시에 토너 입자끼리 응착되기 어려워져 정착성이 악화된다는 폐해를 발생시킨다.

본 발명에서는 부피 밀도가 100g/l 미하, BET 표면적이 100~250m²/g인 소수성 실리카를 사용함으로써 소정의 첨가로 토너에 충분한 유동성을 부여할 수 있고, 따라서 카밀체로의 팔리링을 일으키지 않고 또 정착점도 해치지 않는다.

본 발명에서는 지금까지의 설명에서 명확히 나타난 바와 같이, 상기 2성의 소수성 실리카를 사용함으로써 고속 인쇄에서도 토너는 충분한 유동성을 유지하고, 토너 보급시에도 양호한 대전 개시를 나타내며 바래지거나 토너 비산이 발생하지 않는 고급의 고화질의 인쇄 화상을 얻을 수 있다.

이상의 특성을 보면 처리제로 헥사메틸디실라잔, 아미노실란 및/ 또는 환상 실리잔을 사용한 소수성 실리카에서 기장 편 저하게 나타난다. 이와 같은 소수성 실리카로는 RA-200HS(니혼마에로질(주)), TG-820F(카본 스페셜티 케미컬즈 잉크) 등이 있다.

이러한 외부 침가제의 입자 직경은 토너 직경의 1/3 미하인 것이 바람직하고 1/10 미하인 것이 특히 바람직하다. 또 이러한 외부 침가제는 상미한 평균 입자 직경의 2배 미상을 얻을 수 있다. 또 실리카의 사용 비율은 토너에 대해 통상 0.05~5중량% 바람직하게는 0.1~3중량%이다.

본 발명의 정전화 화상 현상용 토너를 2성분 현상 방식에서 사용하는 경우 다음에 나타낸 바와 같은 캐리어를 사용할 수 있다.

캐리어의 코어제는 통상의 2성분 현상 방식에 사용되는 젤본, 마그네타이트, 페라미트 등을 사용할 수 있지만, 그 중에서도 실비중(true specific gravity)이 낮고 고저항이며 환경 안정성이 우수하고 구형(球形)으로 만들기 쉽기 때문에 유동성이 양호한 페라미트 또는 마그네타이트가 바람직하게 사용된다. 코어제의 형상은 구형, 부정형 등 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 평균 입경은 일반적으로 10~500μm지만 고화상도의 화상을 얻으려면 30~80μm이 바람직하다.

또 이러한 코어제를 피복하는 코팅 수지로는 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리아크릴로나트릴, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알콜, 폴리비닐부티랄, 폴리염화비닐, 폴리비닐카보홀, 폴리비닐에테르비닐케톤, 염화비닐/조산비닐 공중합체, 스티렌/아크릴 공중합체, 오가노실리콘, 결합으로 이를 염지는 스트리리트실리콘 수지 또는 그 변성품, 불포수지, (메타)아크릴 수지, 폴리에스테르, 폴리우데탄, 폴리카보네이트, 폴리수지, 아미노 수지, 멜리미 수지, 벤조구아민 수지, 유리이 수지, 아미드 수지, 에폭시 수지, 아크릴 폴리수지 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 특히 실리콘 수지, 불포수지, (메타)아크릴 수지가 대전 안정성, 파복 강도 등이 우수하여 보다 바람직하게 사용할 수 있다. 즉 본 발명에서 사용되는 수지 폴리 캐리어는 코어제로 페라미트 또는 마그네타이트를 사용하고, 실리콘 수지, 폴리 수지, (메타)아크릴 수지 중에서 선택되는 1종 이상의 수지로 피복된 수지 폴리 캐리어인 것이 바람직하다.

본 발명의 정전화 화상 현상용 토너는 20m/min 미상, 또한 30m/min 미상의 히트를 정착 속도로 화상을 형성시키는 고속기에 바람직하게 사용할 수 있고, 특히 45m/min 미상의 히트를 정착 속도와 같은 더욱 고속기인 경우에도 충분한 저온 정착성과 함께 오프셋 저항성이 얻어진다.

설치에

미하, 질시에 및 비교예를 이용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그리고 다음에서 조정표 내의 수치는 "중량%"를 나타낸다.

일정 하중 압출형 세관식 레오미터의 특징은 피스톤 단면적 1㎟, 실린더 압력 0.98MPa, 디이 길이 1mm, 디이 올 직경 1mm, 측정 개시 온도 50°C, 승온 속도 6°C/min, 시료 중량 15g의 조건으로 행하였다.

처음에 토너를 조제할 때 사용한 바인더 수지의 환성예를 하기로 나타낸다.

그리고 각 협성예에서 얻어진 폴리에스테르 수지를 테트라히드로퓨란(THF)에 용해시키고, 예과하여 얻어진 THF 가용성 성분의 분자량을 측정하였다.

분석에는 젤 퍼미에션 크로마토그래피(GPC)법을 이용하여 표준 폴리스티렌에 의해 작성한 검량선(檢量線)으로부터 분자량을 산출하였다.

(직쇄상 폴리에스테르 A-1의 합성)

테레프탈산 : 664증량부

· 에틸렌글리콜 : 150증량부

· 폴리옥시에틸렌 - (2.2) - 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 : 632증량부

상기 재료를 교반기, 혼전서, 온도계를 세트한 2리터 4구 플라스크에 넣고, 질소 가스 기류하에서 4증량 부의 테트리부틸타타늄이트를 첨가하고, 탈수 축합에 의해 생성한 물을 제거하면서 240°C에서 15시간 동안 삼각에서 반응시켰다. 그후 순차로 김입하여 5mmHg로 반응을 계속하였다. 반응은 ASTM E28-517에 준하는 연회점에 의해 주적하고 연회점이 85°C에 도달했을 때 반응을 종료하였다. 얻어진 폴리에스테르 분자량은 중량 평균 분자량을 M_w , 수 평균 분자량을 M_n 으로 했을 때, $M_w/M_n = 2.10$ 이고, $T_g = 62^{\circ}\text{C}$, $T_b = 69^{\circ}\text{C}$, $T_{1/2} = 83^{\circ}\text{C}$, $T_{end} = 88^{\circ}\text{C}$, 산기는 4, DSC 측정법에 의한 T_g 는 47°C이었다.

(직쇄상 폴리에스테르 A-2의 합성)

테레프탈산 : 664 증량부

· 폴리옥시프로필렌 - (2.2) - 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 : 608증량부

· 에틸렌글리콜 : 150증량부

상기 재료를 사용하여 직쇄 폴리에스테르 A-1과 동일하게 합성을 행한 결과, 분자량은 $M_w = 8600$, $M_w/M_n = 2.8$, $T_g = 73^{\circ}\text{C}$, $T_b = 93^{\circ}\text{C}$, $T_{1/2} = 95^{\circ}\text{C}$, $T_{end} = 102^{\circ}\text{C}$, 산기는 9.0, $T_g = 59^{\circ}\text{C}$ 의 폴리에스테르 수지를 얻었다.

(가교 폴리에스테르 A-3의 합성)

· 테레프탈산 : 332증량부

· 이소프탈산 : 332증량부

· 폴리옥시프로필렌 - (2.2) - 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 : 460증량부

· 폴리옥시에틸렌 - (2.2) - 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 : 210증량부

· 에틸렌글리콜 : 130증량부

· 글리세린 : 30증량부

상기 재료를 사용하여 직쇄상 폴리에스테르 A-1과 동일하게 합성을 행한 결과, 분자량은 $M_w = 15000$, $M_w/M_n = 3.8$, $T_g = 79^{\circ}\text{C}$, $T_b = 95^{\circ}\text{C}$, $T_{1/2} = 119^{\circ}\text{C}$, $T_{end} = 129^{\circ}\text{C}$, 산기는 3.5, $T_g = 65^{\circ}\text{C}$ 의 폴리에스테르 수지를 얻었다.

(가교 폴리에스테르 B-1의 합성)

· 테레프탈산 : 664증량부

· 에틸렌글리콜 : 150증량부

· 네오펙틸글리콜 : 166증량부

· 트리메티릴프로판 : 80증량부

상기 재료를 교반기, 혼전서, 온도계를 세트한 2리터 4구 플라스크에 넣고, 질소 가스 기류하에서 4증량 부의 테트리부틸타타늄이트를 첨가하고, 탈수 축합에 의해 생성한 물을 제거하면서 240°C에서 10시간 동안 삼각에서 반응시켰다. 그후 순차로 김입하여 5mmHg로 반응을 계속하였다. 반응은 ASTM E28-517에 준하는 연회점에 의해 주적하고 연회점이 145°C에 도달했을 때 반응을 종료하였다. 얻어진 가교 폴리에스테르의 THF 불용분은 0.3%, THF 가용분의 분자량은 $M_w = 155000$, $M_w/M_n = 30.30$ 이고, $T_g = 74^{\circ}\text{C}$, $T_b = 106^{\circ}\text{C}$, $T_{1/2} = 144^{\circ}\text{C}$, $T_{end} = 152^{\circ}\text{C}$, 산기는 3.3, DSC 측정법에 의한 T_g 는 61°C이었다. THF 불용분은 합성한 시 분말 T_g 를 전용 미지에 취하고, THF를 용매로 즉스레이팅 환류 경지로 8시간 환류시킴으로써 구하였다.

(가교 폴리에스테르 B-2의 합성)

· 테레프탈산 : 498증량부

· 이소프탈산 : 166증량부

· 폴리옥시프로필렌 - (2.2) - 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 : 550증량부

· 에틸렌글리콜 : 150증량부

· 트리메티릴프로판 : 80증량부

상기 재료를 사용하여 가교 폴리에스테르 B-1과 동일하게 합성을 행한 결과, THF 불용분은 0.7%, THF 가용분의 분자량은 $M_w = 222000$, $M_w/M_n = 38.80$ 이고, $T_g = 83^{\circ}\text{C}$, $T_b = 117^{\circ}\text{C}$, $T_{1/2} = 160^{\circ}\text{C}$, $T_{end} = 175^{\circ}\text{C}$, 산기는 4.9, DSC 측정법에 의한 T_g 는 64°C인 폴리에스테르 수지를 얻었다.

(가교 폴리에스테르 B-3의 합성)

- 테레프탈산 : 332증량부
- 이소프탈산 : 266증량부
- 트리메리트산 : 115증량부
- 폴리옥시프로필렌-(2,2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 : 688증량부
- 에틸렌글리콜 : 150증량부

상기 재료를 사용하여 가교 폴리에스테르 B-1과 동일하게 합성을 행한 결과, THF 불용분은 9.8%, THF 가용분의 분자량은 MW : 114000, Mw/Mn : 400이고, Ts : 81°C, Tf_b : 120°C, T1/2 : 1165°C, Tend : 178°C, 산기 : 10.8, T_g : 63°C의 폴리에스테르 수지를 얻었다.

(가교 폴리에스테르 B-4의 합성)

- 테레프탈산 : 332증량부
- 이소프탈산 : 232증량부
- 트리메리트산 : 154증량부
- 폴리옥시프로필렌-(2,2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 : 688증량부
- 에틸렌글리콜 : 150증량부

상기 재료를 사용하여 가교 폴리에스테르 B-1과 동일하게 합성을 행한 결과, THF 불용분은 37%, THF 가용분의 분자량은 MW : 82500, Mw/Mn : 19.1이고, Ts : 87°C, Tf_b : 138°C, T1/2 : 198°C, Tend : 217°C, 산기 : 14.1, DSC 특징법에 의한 Ts는 59°C의 폴리에스테르 수지를 얻었다.

(가교 폴리에스테르 B-5의 합성)

- 테레프탈산 : 332증량부
- 이소프탈산 : 332증량부
- 폴리옥시프로필렌-(2,2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 : 550증량부
- 에틸렌글리콜 : 185증량부
- 트리메티콘프로판 : 65증량부

상기 재료를 사용하여 가교 폴리에스테르 B-1과 동일하게 합성을 행한 결과, THF 불용분은 0.3%, THF 가용분의 분자량은 MW : 85900, Mw/Mn : 27.4이고, Ts : 70°C, Tf_b : 101°C, T1/2 : 1128°C, Tend : 136°C, 산기 : 6.4, DSC 특징법에 의한 Ts는 59.8°C의 폴리에스테르 수지를 얻었다.

(가교 폴리에스테르 B-6의 합성)

- 테레프탈산 : 664증량부
- 폴리옥시프로필렌-(2,2)-2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 : 660증량부
- 메틸렌글리콜 : 125증량부
- 트리메티콘프로판 : 80증량부

상기 재료를 사용하여 가교 폴리에스테르 B-1과 동일하게 합성을 행한 결과, THF 불용분은 0.3%, THF 가용분의 분자량은 MW : 172000, Mw/Mn : 31.4이고, Ts : 78°C, Tf_b : 136°C, T1/2 : 157°C, Tend : 168°C, 산기는 5.2, DSC 특징법에 의한 Ts는 65°C의 폴리에스테르 수지를 얻었다.

(설명 1)

〈트너의 제조〉

- 직쇄 폴리에스테르 A-1 : 16증량부
- 가교 폴리에스테르 B-1 : 72증량부
- 키온 블랙
블랙-펄즈 460(카본 스페셜티 케미칼즈 일크 제조) : 5증량부
- * 1화학 분당죽단하소스 혼용량 12ppm 미하
- 대전 제이제(정수) 대전 제이제
- 본트론 N-04(오리엔트가가쿠고교(주) 제조) : 2증량부
- 육스

제제 카르나우바 육스 No. 1(산기 5, 세라리카 NODA(주) 제조) : 3증량부

상기 재료를 헨셀 믹서로 혼합하여 2중 혼련기로 혼련한다. 미와 금이 회색 얇은 혼련물을 분쇄, 분급하여 제적 평균 입자 직경 10.1μm의 토너 원체(原體)를 얻었다.

원래 토너 원체 100증량부와 살리카 HDK3050P(왓카케미카루즈(주)) 1증량부를 헨셀 믹서로 혼합한 후, 체로 쳐서 토너 빙상을 얻었다.

등일하게 하여, 표 1-1, 표 1-2의 배합으로 토너-a(실시예 1)~m(실시예 13) 및 -y(비교예 1)~bb(비교 예 4)를 얻었다.

〈강제 틀기 처리 전하 제어제(처리 CCA)의 제조〉

표 2의 배합들을 혼합하고 90g 용량의 가열 닌더 개방 시스템으로 강제 틀기 처리하면서, 온도 200°C의 수자 온도로 1시간 혼합 처리하였다. 그후, 약 120°C의 수자 온도로 낮추고, 다시 30분간 혼합 처리한 후 끼내고, 냉각 후 로트프레스로 약 2mm 미하의 입자 직경까지 거칠게 분쇄하여 강제 틀기 처리 전하 제어제의 조분세를(처리 CCA(1))~(처리 CCA(4))을 얻었다.

이것을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법에 의해 표 1-1, 표 1-2의 배합으로 토너-n(실시예 14)~x(실시예 24) 및 -cc(비교예 5)를 제조하였다.

그리고, 착색제는 실시예 21 및 24를 제외하고 블랙 페인트 460:5증량부를 사용하였다.

실시예 21에서는 디azon식 방향족 탄화수소 함유량이 15ppm인 기본 블랙 5증량부를 사용하였다.

또, 실시예 24에서는 카본 블랙 대신 착색제로 자성 분말(Mg -200(티탄고고 제조), 60증량부)을 사용하였다.

〈현상제의 조정〉

또, 표 1-1, 표 1-2에 도시한 비와 길이, 경기 토너 3증량부와 캐리어(실리콘 수지 피복 페라이트 캐리어) 97증량부를 혼합 교반하여 현상제($a+x$)~($cc+x$)를 조정하였다.

그리고, 실시예 24의 토너에 대해서는 캐리어와 혼합하지 않고 그대로 자성 1성분 현상제로 하였다.

[표 1-1]

배합표

번호	A부위 (A)	B부위 (B)	WAX	전기 세척수 (CCA)	외관·점검지	기록	제작 불고리경	도면상태
식사예 1	프리미스 스티로 A-1 18부	프리미스 B-2 72부	3부	N-04	HDK3050EP 2부	—	10.1μm b x	
식사예 2	프리미스 스티로 A-1 56부	프리미스 B-3 54부	3부	N-04	HDK3050EP 2부	—	9.8μm b x	
식사예 3	프리미스 스티로 A-2 56부	프리미스 F.그라 B-2 54부	3부	N-04	HDK3050EP 2부	—	10.0μm b x	
식사예 4	프리미스 F.그라 A-2 36부	프리미스 B-3 54부	3부	N-04	HDK3050EP 2부	—	10.2μm b x	
식사예 5	프리미스 F.그라 A-2 63부	프리미스 B-4 27부	3부	N-04	HDK3050EP 2부	—	10.4μm b x	
식사예 6	프리미스 F.그라 A-2 36부	프리미스 F.그라 B-2 54부	3부	E-84	HDK3050EP 2부	—	10.1μm b x	
식사예 7	프리미스 F.그라 A-2 36부	프리미스 B-2 54부	3부	N-04	HDK3050EP 2부	—	10.1μm b x	
식사예 8	프리미스 F.그라 A-2 36부	프리미스 F.그라 B-2 54부	3부	NPS- 9310	N-04	HDK3050EP 2부	—	9.8μm b x
식사예 9	프리미스 F.그라 A-2 36부	프리미스 B-2 54부	3부	11.3 650P	N-04	HDK3050EP 2부	—	10.2μm b x
식사예 10	프리미스 F.그라 A-2 36부	프리미스 F.그라 B-2 52부	3부	11.3 650P	N-04	HDK3050EP 2부	—	10.3μm b x
식사예 11	프리미스 F.그라 A-2 36부	프리미스 F.그라 B-2 54부	3부	P-51	HDK3050EP 2부	—	9.9μm b x	
식사예 12	프리미스 F.그라 A-2 36부	프리미스 F.그라 B-2 54부	3부	P-51 0.5부	N-04	HDK3050EP 2부	—	10.2μm b x
식사예 13	프리미스 F.그라 A-3 342부	프리미스 B-3 45부	3부	N-04	HDK3050EP 2부	—	9.7μm b x	

(표 1-2)

明書

번호	제작수지 (A)	제작설비 (D)	WAX	주 6-1 CCA (CCA)	인구 절단제	刃	주 7 날개설정	날개 설정
수 A 1-1	A-2 35 무	그리에스터 9-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	HDK3050EP	—	10.0 μm	a
수 A 1-2	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	RA-200HS	—	10.2 μm	c
수 A 1-3	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	TG-B20F	—	10.0 μm	b
수 A 1-4	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	RA-200HS	—	10.2 μm	x
수 A 1-5	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	TG-B20F	—	10.4 μm	a
수 A 1-6	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	RA-200HS	—	10.2 μm	b
수 A 1-7	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	TP-415 0.5 무	—	10.2 μm	a
수 A 1-8	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (2) 5 무	HDK3050EP	—	10.3 μm	x
수 A 1-9	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	RA-200HS	—	10.2 μm	b
수 A 1-10	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	RA-200HS	—	10.4 μm	x
수 A 1-11	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	TG-B20F	—	10.0 μm	a
수 A 1-12	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	RA-200HS	—	10.2 μm	b
수 A 1-13	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	TG-B20F	—	10.0 μm	x
수 A 1-14	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	TP-415 0.5 무	—	10.2 μm	x
수 A 1-15	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	TG-B20F	—	10.0 μm	a
수 A 1-16	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	RA-200HS	—	10.2 μm	b
수 A 1-17	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	TG-B20F	—	10.4 μm	x
수 A 1-18	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	TP-415 0.5 무	—	10.2 μm	x
수 A 1-19	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	TG-B20F	—	10.2 μm	b
수 A 1-20	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	RA-200HS	—	10.4 μm	x
수 A 1-21	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	TG-B20F	—	10.0 μm	a
수 A 1-22	A-2 35 무	그리에스터 B-1 87 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (2) 5 무	RA-200HS	—	10.1 μm	a
수 A 1-23	A-2 35 무	그리에스터 B-1 87 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (3) 5 무	TG-B20F	—	10.2 μm	b
수 A 1-24	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	TP-415 0.5 무	—	10.0 μm	x
수 A 1-25	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	TG-B20F	—	10.0 μm	a
수 A 1-26	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	BL-200 50 무	—	10.0 μm	x
수 A 1-27	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	HDK3050EP	—	9.6 μm	a
수 A 1-28	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	HDK3050EP	—	10.3 μm	x
수 A 1-29	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	N-C4	—	10.3 μm	x
수 A 1-30	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	HDK3050EP	—	10.0 μm	aa
수 A 1-31	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	N-C4	—	10.0 μm	x
수 A 1-32	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	HDK3050EP	—	10.3 μm	x
수 A 1-33	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	N-C4	—	10.0 μm	bb
수 A 1-34	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	HDK3050EP	—	10.1 μm	x
수 A 1-35	A-2 35 무	그리에스터 B-2 52 무	9-1 무 3 무	주 6-1 CCA (1) 5 무	RA-200HS	—	10.2 μm	cc

[丑2]

강제 틀기 처리 전하 제어제(처리 CCA)의 배합

예	서1 주거 (A)	서2 주거 (B)	CCA
서리 CCA(1)	그리디스티-24 A-2	그리디스티-36 B-2	N-04 40
서리 CCA(2)	그리디스티-24 A-2	그리디스티-36 B-2	P-51 40
서리 CCA(3)	—	그리디스티-60 B-1	N-04 40
서리 CCA(4)	—	그리디스티-60 B-2	N-04 40

그리고 표 1-1, 표 1-2, 표 2 중에서

* 카르나우바 액스 : 경제 카르나우바 액스 No. 1(산기 5, 세리리카 NODA(주) 제조)

: IPS-9210 : 고급 지방족 알콜(나忿세이로(주) 제조)

* 비스듬 : 550P : 폴리프로필렌 액스(산요가세미(주) 제조)

* 사풀 H-1 : 피서트플루 액스(사풀(주) 제조)

* 액스 4 : 상기 화학식 [액스 4]

* N-04 : 블토른 N-04(오리엔트가가쿠고교(주) 제조)

* E-84 : 블토른 E-84(오리엔트가가쿠(주) 제조) 살리실산 (금속 칙체)

* P-51 : 블토른 P-51(오리엔트가가쿠(주) 제조 4급 암모늄염)

(화학식 (1-1)의 화합물)

* IP-415 : 흐도가야가가쿠고교(주) 제조 4급 암모늄염

(화학식 (2-1)의 화합물)

* HOK3050EP : 청카케미키류즈(주) 제조 소수성 실리카

표면 처리제 : 아미노실리콘오일

부피 밀도 1159 / l, BET 표면적 130m² / g

* RA-200HS : 니혼미에로겔(주) 제조 소수성 실리카

표면 처리제 : 헥사메틸다실리잔 및 아미노실리

부피 밀도 149 / l, BET 표면적 140m² / g

* TG-820F : 키봇 - 스페셜티 케미칼즈 : 잉크 제조 소수성 실리카

표면 처리제 : 험성 실리잔

부피 밀도 109 / l, BET 표면적 210m² / g

* 캐리어 X : 실리콘 수지 퍼복 페리아트 캐리어

* 캐리어 Y : 마크릴풀리올 수지 퍼복 페리아트 캐리어

* : 디탄석 방향족 탄화수소 활성암이 15ppm 미만인 카본 블랙

마다.

상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 토너에 대하여 일정 해중 압출형 세관식 레오미터에 의해 점도 특성을 측정하고, DSC 측정법에 의해 유리 전이점을 측정하였다.

또, 토너 유동성의 지표로 삼기 위해 외관 밀도를 측정하였다. 외관 밀도는 수치가 끝자리 유통성이 있는 흐린 토너라는 것을 나타낸다.

외관 밀도는 구라모치 가가쿠기키세이사우쇼 제조의 부피 비중 측정기를 사용하여 하기의 순서로 측정하였다.

① 높이 0.5mm인 체에 통과시킨 토너를 각도 40°의 로트에 통과시켜 내경 22mm, 깊이 80mm, 용적 30L의 용기에 조용히 낙하시킨다.

② 용기로부터 토너가 넘치면 30초간 가만히 둔다.

③ 그 동안에 토너가 용기 내부에 가라앉아 토너의 상면이 용기 상단부보다 낮아지면 다시 상기의 방법으로 토너를 유입시킨다.

④ 다시 토너가 용기로부터 넘쳤을 때 용기 상면으로부터 솟아오른 부분을 용기 상면과 동일한 높이가 되도록 깎아낸다.

⑤ 최종적으로 용기 내에 남은 토너의 중량을 측정하고, 이를 용기의 용적으로 나누어 측정하였다.

표 3에 측정 결과를 나타낸다.

또, 각 토너 중의 아닐린, 트리부틸아민, 블리브덴, 디화식 방향족 탄화수소 함유량의 측정치, 및 계산치를 마찬가지로 표 3에 나타냈다.

토너 중의 아닐린, 트리부틸아민, 블리브덴, 디화식 방향족 탄화수소 함유량의 측정치, 및 계산치이다.

[표 3]

토너 물성표

제	T _g °C (65.5)	T _{fb} °C (95.5)	T _{1/2} °C (126.0)	T _{end} °C (130.0)	T _c °C (57.5)	아노 ppm (18)	TGA ppm (—)	No. 증가량 mg/kg (—)	현관 값 g/cm ³ (0.50)
스시네 1	62.2 (65.5)	98.4 (95.5)	116.1 (126.0)	122.2 (130.0)	57.5	18	—	—	0.50
스시네 2	63.0 (69.5)	97.8 (103.0)	134.0 (140.6)	143.5 (148.9)	53.2	13	—	—	0.50
스시네 3	74.3 (72.0)	97.8 (96.8)	125.3 (123.3)	133.3 (132.8)	61.0	12	—	—	0.50
스시네 4	72.0 (72.3)	96.8 (96.5)	123.3 (115.3)	132.8 (125.1)	60.8	16	—	—	0.50
스시네 5	72.3 (73.0)	96.5 (104.2)	122.9 (122.9)	132.0 (132.0)	58.8	12	—	—	0.50
스시네 6	70.8 (72.4)	97.3 (98.0)	125.0 (127.1)	132.9 (135.6)	60.8	—	—	—	0.50
스시네 7	72.4 (72.4)	98.0 (98.0)	127.1 (126.3)	135.6 (134.5)	62.5	14	—	—	0.50
스시네 8	69.6 (71.0)	98.0 (97.6)	126.3 (124.8)	134.5 (133.8)	60.0	13	—	—	0.49
스시네 9	71.1 (74.0)	97.3 (99.5)	125.2 (127.5)	133.0 (135.6)	63.8	12	—	—	0.50
스시네 10	74.0 (71.0)	99.5 (97.6)	127.5 (124.8)	135.6 (134.8)	63.5	13	—	—	0.50
스시네 11	71.0 (71.5)	97.6 (98.4)	124.8 (126.2)	134.8 (135.2)	61.0	—	210	—	0.50
스시네 12	71.5 (72.0)	98.4 (105.9)	126.2 (133.2)	135.2 (143.1)	60.6	11	170	—	0.50
스시네 13	73.0 (72.3)	96.7 (98.6)	120.2 (123.5)	129.2 (135.2)	62.3	17	—	—	0.50
스시네 14	72.3 (72.3)	98.6 (107.8)	123.5 (138.7)	135.2 (148.9)	62.0	2	—	—	0.50
스시네 15	71.8 (76.9)	97.8 (104.9)	125.2 (132.5)	133.8 (140.0)	62.3	1	—	—	0.50
스시네 16	70.6 (71.5)	98.3 (98.4)	124.5 (126.2)	135.9 (135.2)	62.2	1	—	—	0.52
스시네 17	69.5 (71.0)	95.6 (104.5)	123.6 (133.6)	132.8 (143.6)	61.9	1	—	2400	0.50
스시네 18	71.0 (77.1)	97.8 (104.5)	124.8 (133.6)	133.8 (143.6)	62.0	—	25	—	0.50
스시네 19	71.5 (69.0)	96.9 (103.2)	125.3 (132.0)	135.6 (142.7)	61.8	13	—	—	0.49
스시네 20	69.0 (75.2)	96.6 (103.2)	124.8 (132.0)	134.0 (142.7)	62.0	2	—	—	0.50
스시네 21	71.5 (73.0)	98.6 (107.8)	126.8 (138.7)	136.8 (148.9)	62.5	1	—	—	0.52
스시네 22	73.0 (78.0)	102.5 (107.8)	131.5 (138.7)	140.8 (148.9)	60.5	2	—	—	0.50
스시네 23	72.5 (78.5)	102.8 (108.5)	132.0 (138.8)	141.5 (147.0)	60.4	1	—	3400	0.52
스시네 24	71.5 (72.6)	97.8 (82.2)	125.5 (99.8)	135.6 (101.0)	62.0	1	—	—	0.60
스시네 25	68.2 (74.7)	117.5 (123.0)	141.3 (148.6)	150.1 (166.8)	64.7	14	—	—	0.50
스시네 26	69.5 (75.1)	108.5 (116.6)	137.3 (145.6)	143.0 (151.5)	63.0	17	—	—	0.50
비고기 4	72.5 (78.8)	106.3 (112.5)	140.1 (146.8)	145.3 (152.9)	62.0	15	—	—	0.50
비고기 5	82.5 (87.2)	116.0 (123.10)	157.5 (163.5)	172.8 (177.1)	63.2	1	—	—	0.50

일정·하증·압출형 세관식 레오미터의 측정 조건

- 피스톤 단면적: 1mm²
- 실린더 압력: 0.99MPa
- 다이 길이: 1mm; 다이 출 직경: 1mm
- 측정 개시 온도: 50°C
- 승온 속도: 6°C/min. (내는 승온 속도 10°C/min에서의 측정치)
- 시료 종량: 1.5g의 조건으로 행하였다.

TBA: 트리부틸아민

Mo: 몰리브덴

(오프셋 발생 온도)

실시예 6 및 실시예 24 이되는 시판되는 레이저 병 프린터(밸런·감광체·탑재) 개조기(改造機)를 사용하여 A4지에 폭 2cm, 길이 20cm의 대형 미정착 화상 샘플을 작성하고, 하기 사용의 히트 틀 정착 유닛을 사용하여 오프셋 현상의 유무를 확인하였다.

실시예 6은 시판되는 레이저 병 프린터(OPI·감광체) 개조기를 사용하여 동일한 미정착 화상 샘플을 작성하여 평가를 하였다.

실시예 24는 시판되는 자성 1정분 방식 프린터 개조기를 사용하여 동일한 미정착 화상 샘플을 작성하여 평가를 하였다.

[표 4]

정착 조건

제작자	조건	조건
1. 노화 베를레	1. 노화 베를레	1. 노화 베를레
2. HTV 실리콘	HTV 실리콘	HTV 실리콘
3. 폭 5.0 mm	5.0 mm	5.0 mm
4. 길이 37.0 mm	37.0 mm	37.0 mm
5. 중량 1.5 kg	2.5 kg	2.5 kg
6. 강·하드 틀의 넓이	8 mm	10 mm
7. 증이 이동 속도	0.0 mm/sec	0.0 mm/sec

오프셋 개시 온도는 정착 화상 샘플을 관찰하고 눈으로 오프셋 현상이 확인되는 온도로 하였다.

(밸리 정착 강도)

상기 시판되는 특사기 개조기로 오프셋 저항 시험과 동일한 미정착 화상을 얻었다.

이것을 표 4의 조건 2에서 정착 온도를 비롯 정착하였다.

미 정착 화상에 엔딩 타이프(스미토모스리에무, 810)를 일정 압력으로 불안 풀 일정 압력으로 박리 시켰다.

밸리 정착 강도는 다음의 식으로 계산되는 화상 농도·잔존 비율로 판정하였다. 화상 농도는 마크베스 화상 농도계 RD-918로 측정하였다.

밸리 정착 강도 시험 잔존 비율=밸리 시험 틀 화상 농도/밸리 시험전 화상 농도
밸리 정착 강도로는 잔존 비율 80% 이상으로 실용상 문제가 없는 수준으로 하고 그 최저 온도를 밸리 정착 개시 온도로 하였다.

(마찰 정착 강도)

밸리 정착 강도 시험과 동일하게 정착시킨 정착 화상을 사용하고, 흐진형(螺旋型) 마찰·견고도·시험기(마찰자·와트만·머지 No. 12, 하증 500g, 마찰 초록 20스트로크)에 의해 마찰하였다.

마찰 정착 강도는 다음의 식으로 계산되는 화상 농도·잔존 비율로 판정하였다. 화상 농도는 마크베스 화상 농도계 RD-918로 측정하였다.

마찰 정착 강도 시험·잔존 비율=마찰·시험후 화상 농도/마찰·시험전 화상 농도

마찰 정착 강도로는 잔존 비율 80% 이상으로 실용상 문제가 없는 수준으로 하고 그 최저 온도를 마찰 정착 개시 온도로 하였다.

이상의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[표 5]

오프셋 개시 온도, 정착 개시 온도

예	도포첫 개시 온도 °C (조건 1)	우표첫 개시 온도 °C (조건 2)	마루 청자 개시 온도 °C (↑값 2)	나루 종종 개시 온도 °C (↑값 2)
진시예 1	180	>200	135	135
진시예 2	>200	>200	120	120
실시예 3	185	>200	135	130
실시예 4	195	>200	135	135
실시예 5	190	>200	135	130
진시예 6	195	>200	145	145
실시예 7	200	>200	135	130
실시예 8	200	>200	135	130
실시예 9	175	200	150	150
실시예 10	180	>200	145	145
진시예 11	195	>200	135	130
실시예 12	195	>200	135	135
실시예 13	175	200	145	150
실시예 14	195	>200	135	130
실시예 15	195	>200	135	130
진시예 16	200	>200	135	130
실시예 17	200	>200	130	130
진시예 18	>200	>200	135	130
진시예 19	195	>200	135	135
실시예 20	200	>200	130	130
실시예 21	200	>200	135	130
실시예 22	>200	>200	140	140
실시예 23	>200	>200	140	135
진시예 24	195	>200	140	135
비교예 1	120	140	100	105
비교예 2	>200	>200	165	165
비교예 3	>200	>200	160	180
비교예 4	>200	>200	155	155
비교예 5	>200	>200	175	170

(인쇄 테스트)

시판되는 레이저 병 프린터(셀린, 감광체 탑재)를 사용하여 연속 프린트에 의한 인자 품질을 평가하는 동시에, 현상제의 대전량을 측정하였다.

설시예 6은 시판되는 프린터(DPC 감광체)를 사용하여 동일한 평가를 실시하였다.

그리고 대전량은 블록은 오프 대전량 측정기로 측정하였다. 화상 농도는 마크베스 농도계 RD-918로 측정하고, 바탕지 오름은 백지부 농도로부터 프린트 전의 백지 농도를 빼서 구하였다.

연속 프린트 시의 토너의 보급은 실리카 첨가 톤의 토너를 기구의 보급 토너용 호퍼에 충전함으로써, 연속 프린트 시에 자동으로 행해지도록 하였다.

설시예 24의 토너에 대해서는 시판되는 자성 1성분 현상용 프린터를 개조하여 실험을 행하였다. 대전량에 대해서는 각 인자 매수마다 토너를 현상 장치 내부로부터 채취하여 토너 / 캐리어(질리콘 수지 피복 페라미트 캐리어) = 5 / 95(증량비)로 디밸로퍼를 제작하여 다른 2성분 현상제와 동일하게 측정하였다.

(토너 비산량)

50KP(5만매) 인쇄 흐름 및 100KP(10만매) 인쇄 후의 기구 내부를 관찰하여 감광체, 현상 장치 주변부 등에 비산·토너에 의한 오염이 거의 없는 경우를 ○, 약간 오염이 발생한 경우를 △, 심한 오염이 발생한 경우를 ×로 하였다.

(감광체 끌리밍)

100KP(10만매) 인쇄 후의 감광체의 표면을 관찰하고, 감광체 표면에 실리카의 끌리밍이 전혀 관찰되지 않는 경우를 ○, 약간 부착이 발생한 경우를 △로 하였다.

미상의 평가 결과를 표 6-1, 표 6-2에 나타낸다.

[표 6-1]

평가 결과

제	토너				현상부			비단지				현상부			비단지		
	수기	10K	50K	100K	수기	10K	50K	100K	수기	10K	50K	100K	수기	10K	50K	100K	
포스터 1	20	20	19	20	1.4	1.4	1.4	1.4	○	○	○	○	○	△	○	△	△
포스터 2	18	19	20	21	1.5	1.5	1.4	1.4	△	○	○	△	△	△	△	△	△
포스터 3	18	18	17	19	1.6	1.6	1.6	1.4	○	○	○	△	○	△	○	△	△
포스터 4	20	21	19	20	1.4	1.4	1.4	1.4	○	○	○	4	○	△	○	△	△
포스터 5	18	19	19	20	1.6	1.4	1.4	1.6	△	○	○	△	△	△	△	△	△
포스터 6	24	25	25	25	1.6	1.6	1.6	1.6	○	○	○	△	○	△	○	△	△
포스터 7	23	23	23	24	1.3	1.3	1.3	1.3	○	○	○	△	○	△	○	△	△
포스터 8	19	17	18	19	1.5	1.5	1.5	1.5	○	○	○	△	○	△	○	△	△
포스터 9	19	17	16	18	1.5	1.6	1.5	1.5	○	○	○	×	○	×	○	△	△
포스터 10	22	22	21	21	1.3	1.3	1.4	1.4	○	○	○	×	○	○	○	○	○
포스터 11	15	14	13	16	1.6	1.6	1.6	1.7	○	○	○	△	○	△	○	△	△
포스터 12	17	17	17	17	1.5	1.6	1.6	1.5	○	○	○	△	○	△	○	△	△
포스터 13	18	18	17	17	1.5	1.5	1.5	1.5	○	○	○	△	○	△	○	△	△

[표 6-2]

평가 결과

제	대전류				현상부			봉지				현상부			봉지		
	수기	10K	50K	100K	수기	10K	50K	100K	수기	10K	50K	100K	수기	10K	50K	100K	
포스터 14	20	20	21	22	1.8	1.6	1.6	1.4	○	○	○	○	○	○	○	○	△
포스터 15	20	20	21	21	1.8	1.6	1.5	1.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○
포스터 16	19	19	20	20	1.6	1.6	1.6	1.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○
포스터 17	23	23	23	22	1.6	1.6	1.6	1.6	○	○	○	○	○	○	○	○	○
포스터 18	15	14	13	16	1.6	1.6	1.6	1.7	○	○	○	○	○	○	○	○	△
포스터 19	20	20	19	19	1.6	1.6	1.6	1.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○
포스터 20	17	18	18	20	1.6	1.6	1.5	1.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○
포스터 21	19	19	18	18	1.6	1.6	1.5	1.4	○	○	○	△	○	△	○	○	○
포스터 22	19	19	19	20	1.5	1.6	1.6	1.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○
포스터 23	19	19	19	19	1.6	1.6	1.6	1.6	○	○	○	△	○	△	○	○	○
포스터 24	15	14	13	13	1.4	1.5	1.5	1.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○
포스터 25	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
비교제 1	16	17	16	19	1.6	1.6	1.5	1.4	○	○	○	△	○	△	○	△	△
비교제 2	15	16	18	19	1.5	1.6	1.6	1.4	○	○	○	△	○	△	○	△	△
비교제 3	17	18	16	19	1.6	1.5	1.6	1.4	○	○	○	△	○	△	○	△	△
비교제 4	22	22	21	21	1.9	1.9	1.9	1.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○

그리고, 표 6-1, 표 6-2 중의 각 항목의 설명은 다음과 같다.

* 비교제 1은 초기부터 첫 오프셋이 발생하였기 때문에 중지.

* 대전류 : > 10%

* 비단지 오염 평가 : ○: 0.0 미만, △: 0.01~0.03 미만, ×: 0.03 미상

* 토너 비산 : 50KP(5만매) 인쇄 흐름 및 100KP(10만매) 인쇄 흐름으로 관찰

○: 비산 거의 없음

△: 약간 비산에 의한 오염이 발생

× 심한 비산이 발생

표 3, 표 5, 표 6-1, 표 6-2로부터 명확히 나타난 바와 같이, 유출 개시 온도가 70~105°C이고, 유출 증료 온도가 120~144°C인 토너는 저온 정착설과 핫 오프셋 저항성을 끔들시키고, 특히 정착 속도가 20m/min를 넘는 고속의 정전 화상 현상 장치에서 우수한 정착 강도를 발휘한다.

비교에 1에서는 유출 증료 온도가 뜨거운 발명에서 규정하는 범위를 밖으로는 결과가 된다. 이 토너는 정착 강도 및 클드 오프셋 저항성이 우수하지만, 핫 오프셋 저항성이 대폭 저하된다.

한편, 비교에 3에서는 유출 개시 온도가 뜨거운 발명에서 규정하는 범위를 웃도는 결과가 된다. 이 토너는 핫 오프셋 저항성 및 강인성이 우수하지만, 클드 오프셋 저항성 및 정착 강도는 저하된다. 특히 고속으로 정착되는 경우에는 높은 정착 온도가 필요하게 된다.

이렇게로는 종래 공지된 것으로 충분한 성능이 얻어지지만, 그 중에서도 고급 저분자 에스테르 화합물 및 / 또는 지방족 알콜 화합물을 주성분으로 하는 이형제를 사용한 토너는, 특히 고속으로 정착이 행해지는 정치에서 그 샤프 멜트경으로 인해 정착 흐의 화상과 줌이의 밸리성이 양호하고, 핫 오프셋 저항성이 크게 기여한다. 또, 이러한 이형제를 사용한 경우, 정착 화상 표면의 마찰 계수가 작아지고, 내마모성이 향상되기도 때문에, 고속으로 줌이가 반증되는 경우에도 부재로의 쟈 전이 및 화상의 마모가 적어져 양호한 인쇄 품질을 유지할 수 있다.

피서트를 쓰는 액스를 사용한 경우도 동일한 효과가 얻어졌다.

또, 현미경에 의한 관찰에서, 이러한 이형제는 폴리에스테르 주지에 대한 분산성이 양호하고, 분산 불량에 기인하는 토너 비산도 감소한다.

발명의 효과

본 발명의 정전화 화상 헤드 토너 및 이것을 사용한 화상 헤드 방법에 의하면, 뜨거운 정착 속도, 특히 고속으로 현상 및 정착이 행해지는 용도로, 보다 광범위한 온도 영역에서 양호한 정착 특성, 오프셋 저항성이 얻어지며, 또한 정착 화상의 내마모성, 내밸리성이 우수하다. 또, 충분한 역학적 강도를 가지기 때문에 현상 장치 내에서의 캐리어와의 마찰에 견디며, 스페드 캐리어 및 토너 비산을 발생시키지 않고, 비행이 없는 고농도, 고밀도의 인쇄 화상을 얻을 수 있다.

(5) 청구의 분류

청구항 1

폴리에스테르 수지, 화생제 및 이형제를 활용하여 미루며지는 토너로서, 상기 토너의 일정 하증 압출형 세관식 레오미터에 의한 유출 개시 온도(T₁)가 70°C~105°C, 유출 증료 온도(Tend)가 120°C~144°C인 것을 특징으로 하는 정전화 화상 현상을 토너.

청구항 2

제1항에 있어서

상기 폴리에스테르 수지가

(A) 일정 하증 압출형 세관식 레오미터에 의한 T₁/2가 70°C~130°C이고, 유틸 전이점(Tg)이 45°C~75°C인 주성분 또는 가교 구조를 가지는 제1 수지

(B) 일정 하증 압출형 세관식 레오미터에 의한 T₁/2가 130°C~210°C이고, 유틸 전이점(Tg)이 45°C~75°C인 가교 구조를 가지는 제2 수지

의 혼합률인 것을 특징으로 하는 정전화 화상 현상을 토너.

청구항 3

제2항에 있어서

상기 제1 수지(A)와 제2 수지(B)의 총량 비율이 (A)/(B)=1/9~97인 것을 특징으로 하는 정전화 화상 현상을 토너.

청구항 4

제3항에 있어서

상기 제1 수지(A)와 제2 수지(B)의 일정 하증 압출형 세관식 레오미터에 의한 T₁/2법 용융 온도를 각각 T₁/2(A), T₁/2(B)로 했을 때,

20°C≤T₁/2(B)-T₁/2(A)≤120°C

인 것을 특징으로 하는 정전화 화상 현상을 토너.

청구항 5

제4항에 있어서

상기 제1 수지(A)의 GPC에서의 중량 평균 분자량(Mw)이 3000~50000, Mw/Mn이 8 미하이고, 상기 제2 수지(B)의 THF 가용분의 Mn가 100000~400000, Mw/Mn이 10 이상인 것을 특징으로 하는 정전화 화상 토너.

청구항 6:

제1항에 있어서,

상기 미형제가 고급 지방산 에스테르 화합물, 지방증 알콜 화합물 및/ 또는 피서트롭스 왁스를 주성분으로 하는 왁스인 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상을 토너.

청구항 7:

제1항에 있어서,

상기 촉색제가 카본 블랙이고, 상기 카본 블랙 중의 다환식 방향족 탄화수소 함유량이 15ppm 이하인 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상을 토너.

청구항 8:

제1항에 있어서,

전하 제어제를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상을 토너.

청구항 9:

제8항에 있어서,

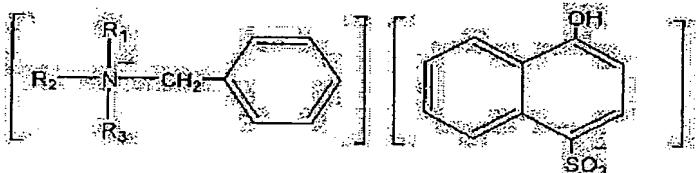
상기 전하 제어제로 니그로신체 염료 및/ 또는 4급 암모늄염 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상을 토너.

청구항 10:

제9항에 있어서,

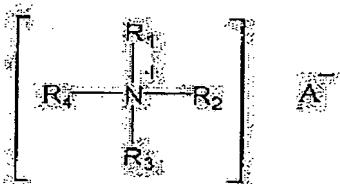
상기 4급 암모늄염 화합물이 하기의 일반식 1 또는 2 또는 3으로 나타내어지는 화합물 중에서 선택되는 적어도 1종의 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상을 토너.

[일반식 1]



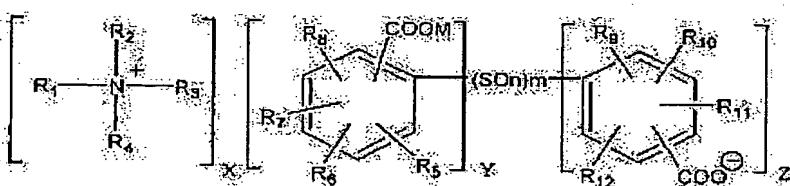
(식 중에서, R₁~R₃는 C₁~C₄ 사이클리컬리티를 나타내며, 단, n은 1~10의 정수를 나타내고, 또, R₁~R₃는 동일하거나 상이할 수도 있음.)

[일반식 2]



(식 중에서, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 A는 각각 특별적으로 수소 원자, 탄소수 1~22개의 일킬기 또는 일케닐기, 탄소수 1~20개의 비지친 또는 치환 불합죽기, 탄소수 7~20개의 아밀킬기를 나타내고, A는 클리브덴산 음이온 또는 텁스텐산 음이온, 클리브덴 또는 텁스텐 원자를 포함하는 헤데로클리산 음이온을 나타냄.)

[일반식 3]



(식 중에서, n은 1, 2 또는 3을 나타내고, M은 수소 원자 또는 1개의 금속 이온이고, X 및 Z는 1 또는 2를 나타내고, Y는 0 또는 1을 나타내며, 또한 X=1일 때 Y=1, Z=1이 되고,

X=2일 때 Y=0, Z=2가 되며, $R_1 \sim R_6$ 은 수소, 탄소수 1~30의 칙쇄상 또는 분기된 포화 또는 불포화 알릴기, 탄소수 1~4의 알록실렌기, 일반식 (-CH₂-CH_n-R(단, R은 수소 또는 탄소수 1~4의 알킬기 또는 아실기이며, n은 1~10의 정수임)로 나타나어지는 폴리알킬알록실렌기를 나타내고, R_7, R_8, R_9 는 수소 또는 탄소수 1~30의 칙쇄상 또는 분기된 포화 또는 불포화 알릴기, 또는 일반식 (-CH₂-CH_n-R(단, R은 수소 또는 탄소수 1~4의 알릴기 또는 아실기이며, n은 1~10의 정수임)로 나타나어지는 옥시에틸기, 또한 탄소수 5~12의 단핵 또는 다핵 지방식 전기(ether), 단핵 또는 다핵 방향족 전기 또는 방향 지방족 전기를 나타냄).

첨구항 11

제1항에 있어서,

상기 토너 중의 휘발성 아민 화합물의 합유량이 150ppm 미하인 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

첨구항 12

제1항에 있어서,

상기 휘발성 아민 화합물이 아닐린 및/또는 트리부틸아민이고, 토너 중의 마닐린 합유량 10ppm 미하미대 트리부틸아민 합유량이 150ppm 미하인 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

첨구항 13

제1항에 있어서,

상기 토너 중의 휘발성 아민 화합물이 아닐린 및/또는 트리부틸아민이고, 토너 중의 마닐린 합유량 10ppm 미하미대 트리부틸아민 합유량이 150ppm 미하인 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

첨구항 14

제1항에 있어서,

부피 밀도가 100g/L 이하이고, BET 표면적이 100~250m²/g인 소수성 실리카를 추가로 토너 표면에 부착 시킨 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

첨구항 15

제1항에 있어서,

상기 소수성 실리카가 헤이메틸디실라잔, 아미노실리 밀/ 또는 환상 실리잔으로 표면 처리된 실리카인 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

첨구항 16

제1항에 있어서,

착색제로 분말을 포함하는 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

첨구항 17

제1항에 있어서,

캐리어로 실리콘 주자, 볼소 주자, (메타)마크릴 주자 중에서 선택되는 1종 이상의 주자로 피복된 주자 피복 자성 캐리어를 사용하는 것을 특징으로 하는 정전하 화상 현상용 토너.

첨구항 18

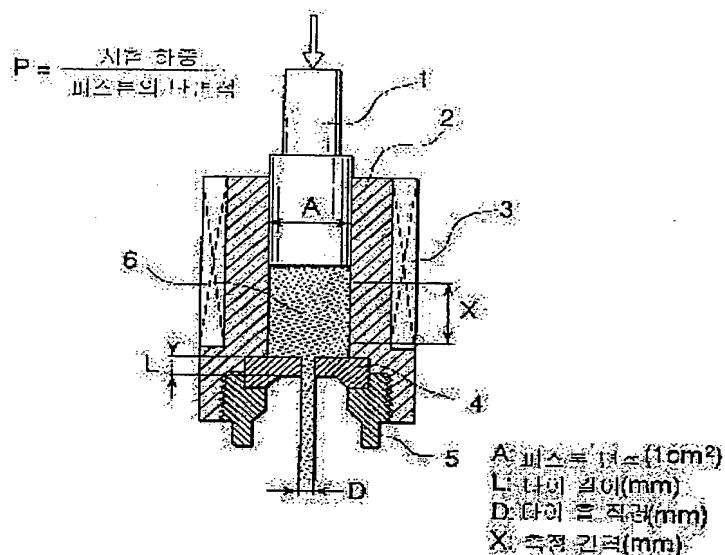
제1항에 따른 정전하 화상 현상용 토너를 사용하여 그 정착 속도가 20m/분 이상인 것을 특징으로 하는 화상 형성 방법.

첨구항 19

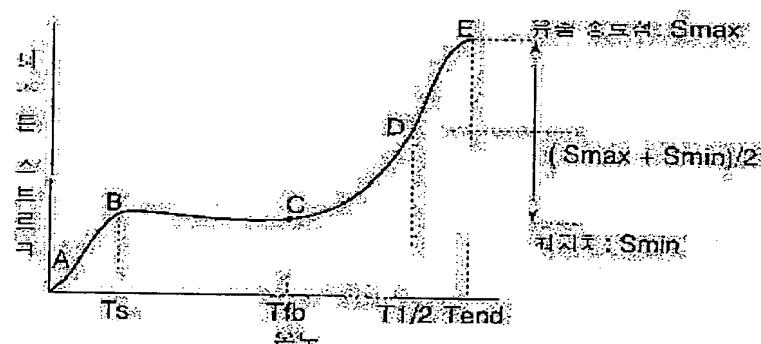
제1항에 따른 정전하 화상 현상용 토너를 사용하여 그 정착 속도가 30m/분 이상인 것을 특징으로 하는 화상 형성 방법.

도면

도면1



도면2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.